

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

COEFICIENTE DE ATIVIDADE PELO MÉTODO DO ARRASTE

Autora: Ana Lúcia Ferreira de *Morais* *7/232*
Orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila
Daniela *7*

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química - UNICAMP como parte dos requisitos
exigidos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Fevereiro - 1993
Campinas - SP - Brasil



UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:	1/UNICAMP		
	M 792c		
V.	Ex.		
TOMBO BC	21169		
PROG.	286/94		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	CR\$ 800,00		
DATA	23	3	94
N.º CDD			

CM-00059035-3

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

M792c Moraes, Ana Lucia Ferreira de
Coeficiente de atividade pelo metodo do arraste / Ana Lucia
Ferreira de Moraes. -- Campinas, SP : [s.n.], 1993.

Orietador : Saul Goncalves d'Avila.

Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Termodinamica. 2. Equilibrio liquido-vapor. 3. Coefi-
ciente de atividade. I. D'Avila, Saul Goncalves. II. Univer-
sidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Quimica.
III. Titulo.

20. CDD -541.369

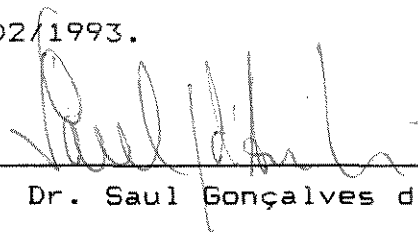
-660.296

-541.39

Indices para Catalogo Sistemático:

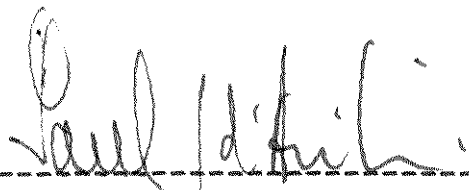
1. Termodinamica 541.369
2. Equilibrio liquido-vapor 660.296
3. Coeficiente de atividade 541.39

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Mestrado defendida pelo Eng^o Ana Lúcia Ferreira de Moraes, aprovada pela Comissão Julgadora em 05/02/1993.



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila - orientador

Tese defendida e aprovada, em 05 de fevereiro de 1993, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila - orientador



Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel



Prof. Dr. Rahoma Sadik Mohamed

Aos meus pais, Emerson e Antonia,
aos meus irmãos, Ari e Gerson,
ao Flávio e à Gabriela,
com amor.

Agradeço:

- ao Professor Doutor Saul Gonçalves d'Ávila, pela orientação primorosa e grande incentivo e amizade, dedicados durante estes anos de trabalho.

- à Professora Maria Alvina Krähenbühl e Vânia Maria Wendhausen, pela amizade e pelo companheirismo no desenvolvimento dos trabalhos no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas.

- ao CNPQ, FAEP, e OXITENO, pelo auxílio financeiro para realização deste trabalho.

- aos colegas da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, pelo apoio.

- à Cleyde Teixeira, pelo amor, incentivo e auxílio.

- ao Professor Ruy Luiz Chaves, pelos valiosos ensinamentos, incentivo e apoio, e pela inestimável amizade.

- a todos aqueles que, de algum modo, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMARIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
NOMENCLATURA	v
RESUMO	viii
CAPITULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPITULO II - EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR (ELV)	4
II.1 - Relações Termodinâmicas do ELV	4
II.1.1 - Simplificações na Relações de ELV	9
II.2 - Determinação Experimental de Dados de ELV	10
II.3 - Correlação de Dados Experimentais	15
CAPITULO III - COEFICIENTE DE ATIVIDADE PELO MÉTODO DO ARRASTE	20
III.1 - Introdução	20
III.2 - Revisão Bibliográfica	20
III.3 - Teoria e Equacionamento	26
III.3.1 - Coeficiente de Atividade a Concentrações Finitas	32
III.3.2 - Coeficiente de Atividade a Infinita Diluição	35
III.3.2.1 - Solute e Solvente Voláteis	38
III.3.2.2 - Solvente Não Volátil	41
III.3.3 - Resumo das Equações	47
III.3.4 - Cálculo das Propriedades Físicas	51
CAPITULO IV - APARELHAGEM E METODOLOGIA EXPERIMENTAL DO MÉTODO DO ARRASTE	52
IV.1 - Descrição da Aparelhagem	52
IV.1.1 - Célula de Equilíbrio	52
IV.1.2 - Banhos	57
IV.1.3 - Manômetros de Mercúrio	58
IV.1.3.1 - Correção da Pressão Lida no Manômetro	59

IV.1.4 - Fluxímetros de Filme	60
IV.1.4.1 - Condensação dos Compostos Voláteis do Vapor para Medir a Vazão de Gás Inerte	61
IV.1.4.2 - Cálculo da Vazão de Gás Inerte na Pressão e Temperatura de Equilíbrio	61
IV.1.5 - Válvula de Amostragem da Fase Vapor	63
IV.1.6 - Cromatógrafo	65
IV.1.6.1 - Dedução da Equação da Curva de Calibração de um Composto no Cromatógrafo	66
IV.1.6.2 - Ajuste dos Parâmetros da Curva de Calibração de um Composto no Cromatógrafo	69
IV.1.7 - Gás de Arraste	70
IV.2 - Procedimento Experimental de Obtenção de Coeficiente de Atividade a Concentração Finita	71
IV.3 - Procedimento Experimental de Obtenção de Coeficiente de Atividade a Diluição Infinita	74
IV.4 - Procedimento Experimental de Obtenção da Curva de Calibração de um Composto no Cromatógrafo	75
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
V.1 - Introdução	77
V.2 - Curvas de Calibração dos Compostos no Cromatógrafo	78
V.3 - Resultados	88
V.3.1 - Teste da Aparentação	88
V.3.2 - Solute Volátil e Solvente Não Volátil	96
V.3.2.1 - Sistema N-Heptano/N-Metil-Pirrolidona	96
V.3.2.2 - Sistema Benzeno/N-Metil-Pirrolidona	103
V.3.3 - Solute e Solvente Voláteis	110
V.3.3.1 - Sistema Etanol/Água	110
CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO E SUGESTÕES	119

APÊNDICE A	-	PROPRIEDADES FÍSICAS E ESPECIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS	122
APÊNDICE B	-	ESTIMATIVA DO ERRO EXPERIMENTAL	125
APÊNDICE C	-	ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS	135
BIBLIOGRAFIA		138
"ABSTRACT"		144

LISTA DE FIGURAS

II.1 - EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE UM SISTEMA MULTICOMPONENTE	4
III.1 - FAIXA DE APLICABILIDADE DOS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA	24
IV.1 - ESQUEMA DA APARELHAGEM DO MÉTODO DO ARRASTE	53
IV.2.a - CÉLULA DE EQUILIBRIO (VISTA I)	55
IV.2.b - CÉLULA DE EQUILIBRIO (VISTA II)	56
IV.3 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA VÁLVULA DE AMOSTRAGEM DA FASE VAPOR	64
V.1 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS COMPOSTOS NO CROMATÓGRAFO	87
V.2 - COEFICIENTE DE ATIVIDADE DO N-HEPTANO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A 25,0°C. COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO COM VALORES EXISTENTES NA LITERATURA	95
V.3.a.b - COEFICIENTE DE ATIVIDADE DO N-HEPTANO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A 25,0°C, 35,0°C, 40,0°C E 50,0°C. COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO COM VALORES EXISTENTES NA LITERATURA	102
V.4 - COEFICIENTE DE ATIVIDADE DO BENZENO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A 25,0°C E 50,0°C. COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO COM VALORES EXISTENTES NA LITERATURA	105
V.5 - COEFICIENTES DE ATIVIDADE DO ETANOL(1) E DA ÁGUA A 55,0°C OBTIDOS NESTE TRABALHO PELO MÉTODO DO ARRASTE. COMPARAÇÃO COM COEFICIENTES DE ATIVIDADE CALCULADOS PELO MODELO WILSON AJUSTADO DE DADOS DE ELV(MERTL, 1972)	116

LISTA DE TABELAS

II.1 - EQUAÇÕES PARA COEFICIENTE DE ATIVIDADE	9
V.1 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE UM COMPOSTO NO CROMATÓGRAFO (N-HEPTANO)	80
V.2 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE UM COMPOSTO NO CROMATÓGRAFO (BENZENO)	82
V.3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE UM COMPOSTO NO CROMATÓGRAFO (ETANOL)	83
V.4 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE UM COMPOSTO NO CROMATÓGRAFO (ÁGUA)	85
V.5 - DADOS EXPERIMENTAIS E COEFICIENTES DE ATIVIDADE A CONCENTRAÇÕES FINITAS OBTIDOS NESTE TRABALHO PELO MÉTODO DO ARRASTE PARA TESTAR A APARELHAGEM. COMPARAÇÃO COM COEFICIENTES DE ATIVIDADE CALCULADOS POR NRTL N-HEPTANO/N-METIL-PIRROLIDONA, $T=25,0^{\circ}\text{C}$	91
V.6 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL AJUSTADOS POR FABRIES ET AL.(1977) A PARTIR DE DADOS DE ELLV, ELL, EXCESSO DE ENTALPIA E COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA N-HEPTANO/N-METIL-PIRROLIDONA	92
V.7 - COEFICIENTES DE ATIVIDADE A CONCENTRAÇÕES FINITAS OBTIDOS POR LEROI ET AL.(1977) PELO MÉTODO DO ARRASTE N-HEPTANO/N-METIL-PIRROLIDONA	93
V.8 - COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA DO N-HEPTANO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A $25,0^{\circ}\text{C}$ OBTIDOS POR DIFERENTES MÉTODOS EXPERIMENTAIS	94
V.9 - DADOS EXPERIMENTAIS E COEFICIENTES DE ATIVIDADE A CONCENTRAÇÕES FINITAS OBTIDOS NESTE TRABALHO PELO MÉTODO DO ARRASTE. COMPARAÇÃO COM COEFICIENTES DE ATIVIDADE CALCULADOS POR NRTL N-HEPTANO/N-METIL-PIRROLIDONA, $T=35,0^{\circ}\text{C}$	98

V.10 - DADOS EXPERIMENTAIS E COEFICIENTES DE ATIVIDADE A CONCENTRAÇÕES FINITAS OBTIDOS NESTE TRABALHO PELO MÉTODO DO ARRASTE. COMPARAÇÃO COM COEFICIENTES DE ATIVIDADE CALCULADOS POR NRTL N-HEPTANO/N-METIL-PIRROLIDONA, $T=40,0^{\circ}\text{C}$	99
V.11 - DADOS EXPERIMENTAIS E COEFICIENTES DE ATIVIDADE A CONCENTRAÇÕES FINITAS OBTIDOS NESTE TRABALHO PELO MÉTODO DO ARRASTE. COMPARAÇÃO COM COEFICIENTES DE ATIVIDADE CALCULADOS POR NRTL N-HEPTANO/N-METIL-PIRROLIDONA, $T=50,0^{\circ}\text{C}$	100
V.12 - COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA EXPERIMENTAL DO N-HEPTANO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A $40,0^{\circ}\text{C}$ E $50,0^{\circ}\text{C}$ EXISTENTES NA LITERATURA	101
V.13 - DADOS EXPERIMENTAIS E COEFICIENTES DE ATIVIDADE A CONCENTRAÇÕES FINITAS OBTIDOS NESTE TRABALHO PELO MÉTODO DO ARRASTE. COMPARAÇÃO COM COEFICIENTES DE ATIVIDADE CALCULADOS POR NRTL BENZENO/N-METIL-PIRROLIDONA, $T=25,0^{\circ}\text{C}$	105
V.14 - DADOS EXPERIMENTAIS E COEFICIENTES DE ATIVIDADE A CONCENTRAÇÕES FINITAS OBTIDOS NESTE TRABALHO PELO MÉTODO DO ARRASTE. COMPARAÇÃO COM COEFICIENTES DE ATIVIDADE CALCULADOS POR NRTL BENZENO/N-METIL-PIRROLIDONA, $T=50,0^{\circ}\text{C}$	106
V.15 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL AJUSTADOS POR FABRIES ET AL.(1977) A PARTIR DE DADOS DE ELV, ELL, EXCESSO DE ENTALPIA E COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA BENZENO/N-METIL-PIRROLIDONA	107
V.16 - COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA EXPERIMENTAL DO BENZENO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A $25,0^{\circ}\text{C}$ E $50,0^{\circ}\text{C}$ EXISTENTES NA LITERATURA	108

V.17 - DADOS EXPERIMENTAIS E COEFICIENTES DE ATIVIDADE A CONCENTRAÇÕES FINITAS OBTIDOS NESTE TRABALHO PELO MÉTODO DO ARRASTE ETANOL/ÁGUA, $T=55,0^{\circ}\text{C}$	112
V.18 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MERTL(1972) DO SISTEMA ETANOL(1)/ÁGUA(2) A $55,0^{\circ}\text{C}$	113
V.19 - PARÂMETROS DO MODELO WILSON AJUSTADOS POR GMEHLING E ONKEN(1977) A PARTIR DE DADOS DE ELV DE MERTL(1972) OBTIDOS A $55,0^{\circ}\text{C}$	114
V.20 - COMPARAÇÃO ENTRE OS COEFICIENTES DE ATIVIDADE DO ETANOL(1) E DA ÁGUA(2) OBTIDOS NESTE TRABALHO E OS CALCULADOS PELO MODELO WILSON AJUSTADO DE DADOS DE ELV(MERTL, 1972).	
A.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DE COMPOSTO PURO	122
B.1 - ESTIMATIVA DOS DESVIOS PADRÃO ASSOCIADOS AOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE OBTIDOS NESTE TRABALHO	134

NOMENCLATURA

A	-	Constante de Antoine
a	-	Parâmetro dos modelos NRTL e Wilson
		Constante de Tsonopoulos
B	-	Segundo Coeficiente Virial
		Constante de Antoine
b	-	Constante de Tsonopoulos
C	-	Constante de Antoine
D	-	Vazão volumétrica
E	-	Expressão para coeficiente de atividade
F	-	Número de propriedades intensivas
FO	-	Função objetiva
k	-	Constante
m	-	Massa
N	-	Número de componentes do sistema
n	-	Número de mol
NP	-	Número de pontos
NC	-	Número de componentes do sistema
P	-	Pressão
R	-	Constante universal dos gases
S	-	Área resultante da análise cromatográfica
S	-	Desvio padrão
T	-	Temperatura
t	-	Tempo
V	-	Volume
x	-	Fração molar no líquido
y	-	Fração molar no vapor
Z _{RA}	-	Parâmetro de Rackett

Letras Gregas

α	-	Volatilidade relativa
----------	---	-----------------------

β	-	Coeficiente angular da reta
ϕ	-	Coeficiente de fugacidade
γ	-	Coeficiente de atividade
π	-	Número de fases do sistema
σ	-	Variância
μ	-	Potencial Químico
ω	-	Fator acêntrico

Subscritos

-	-	Propriedade molar
o	-	Condição inicial
1	-	Soluto
2	-	Solvente
3	-	Gás inerte
A	-	Amostra do vapor
a	-	Condição ambiente
c	-	Condição crítica
E	-	Gás que entra na célula
i,j	-	Componente i, j
L	-	Variável medida
M	-	Mistura gasosa
S	-	Gás que sai da célula

Sobrescritos

\wedge	-	Propriedade do componente na mistura
∞	-	Diluição infinita
c	-	Valor calculado
E	-	Valor experimental
G	-	Gás inerte
L	-	Líquido
o	-	Valor verdadeiro

sat - Saturação
T - Total (líquido+vapor)
v - Vapor

RESUMO

Este trabalho trata do projeto e construção de uma aparelhagem visando avaliar o potencial do Método do Arraste na obtenção de coeficientes de atividade a infinita diluição e a concentração finita.

Foi desenvolvida uma metodologia experimental e de cálculo, tendo sido testada na coleta de dados isotérmicos dos sistemas n-heptano/n-metil-pirrolidona(NMP), benzeno/NMP e etanol/água na faixa de 25,0°C a 55,0°C.

Foram determinados os limites de aplicabilidade da aparelhagem, que mostrou-se apropriada para a determinação dos coeficientes de atividade dos componentes voláteis de uma mistura líquida.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A indústria química fornece direta ou indiretamente a maior parte dos produtos industrializados utilizados pelo ser humano. Em muitos processos químicos de fabricação, as misturas fluidas precisam ser separadas em seus componentes por operações como absorção, destilação e extração. O projeto e simulação destas operações requerem o conhecimento de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura de interesse. A meta usual de utilização destes dados é a representação matemática dos coeficientes de atividade dos componentes da mistura líquida através de modelos de soluções.

Existem algumas compilações de dados de ELV, além de jornais e revistas especializados. A fonte mais recente são os bancos de dados computadorizados. Mas infelizmente, nem sempre os dados da mistura de interesse são disponíveis.

Com o desenvolvimento dos computadores os métodos de predição de dados de equilíbrio de fases se transformaram numa ferramenta muito prática, que fornece resultados rápidos e confiáveis. Por exemplo, para muitos sistemas é possível prever uma curva completa de ELV conhecendo-se apenas a fórmula molecular dos componentes envolvidos (Martinez, 1992) usando métodos de contribuição de grupos. Porém, mesmo estes métodos são baseados num mínimo de informações experimentais, características de cada classe de substâncias. O fato de um método de predição ser, de certa forma, dependente de dados experimentais limita sua aplicabilidade, devido a grande variedade de compostos químicos existentes, principalmente quando se trata de compostos novos. Consequentemente, o recurso ao laboratório é praticamente inevitável.

Obter os dados de ELV experimentalmente é mais demorado e caro, mas frequentemente é a única opção. E quando o

interessado não dispõe de um laboratório para este fim, deve considerar a possibilidade de recorrer a alguém que já o tenha.

Os métodos experimentais clássicos de ELV por ebuliometria permitem obter dados somente na região de concentrações finitas. Porém, as soluções diluídas representam um ponto muito importante a ser considerado no estudo dos processos de separação. Quando um ou mais componentes da mistura encontram-se altamente diluídos, as propriedades de interesse são os coeficientes de atividade a diluição infinita destas espécies. No passado recente, estes dados não podiam ser obtidos experimentalmente, mas eram preditos dos dados a concentrações finitas por diferentes métodos de extrapolação. O resultado, na maioria dos casos, era bastante insatisfatório, pela dificuldade de se operar os ebuliômetros na região de baixas concentrações e pela inexistência de métodos analíticos adequados, como a cromatografia gasosa.

Nos últimos vinte e cinco anos, foram apresentadas na literatura, como discutido no Capítulo II, várias técnicas experimentais que permitem a obtenção direta do coeficiente de atividade a diluição infinita de forma mais fácil e rápida. Na realidade, nestes métodos o coeficiente de atividade a diluição infinita não é medido diretamente, mas calculado de grandezas experimentais, utilizando-se efetivamente a mistura líquida com o componente desejado infinitamente diluído. Cada método apresenta vantagens e desvantagens. Mas indiscutivelmente, o coeficiente de atividade a diluição infinita assim obtido é muito mais preciso do que quando extrapolado dos dados a concentrações finitas.

O coeficiente de atividade a diluição infinita experimental pode ser utilizado para prever o comportamento da solução a concentrações finitas, proporcionando excelentes resultados, embora a recíproca não seja verdadeira (Schreiber e Eckert, 1971).

Dos métodos de obtenção direta de coeficiente de atividade a diluição infinita, o Método do Arraste é o que apresenta equipamento mais simples e barato e o que possui maior

aplicabilidade no que se refere a natureza dos compostos do sistema de interesse. Além disso, presentemente, é o único que também pode ser usado na obtenção de coeficiente de atividade a concentrações finitas.

Este trabalho trata do projeto e construção de uma aparelhagem visando avaliar o potencial do Método do Arraste na obtenção de coeficientes de atividade a infinita diluição e a concentrações finitas. Uma metodologia experimental e de cálculo foi desenvolvida e testada na coleta de dados isotérmicos dos sistemas n-heptano/n-metil-pirrolidona(NMP), benzeno/NMP e etanol/água na faixa de 25,0°C a 55,0°C.

CAPÍTULO II

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)

II.1 - Relações Termodinâmicas do Equilíbrio Líquido-Vapor

O problema fundamental do ELV consiste em estabelecer relações entre as variáveis que descrevem um sistema com duas fases, líquida e vapor. Cada fase possui N componentes e o sistema é caracterizado pelas variáveis temperatura, T, pressão, P, N-1 frações molares na fase líquida, x_i , e N-1 frações molares na fase vapor, y_i , onde:

$$\sum_i^N x_i = 1 \quad (\text{II.1})$$

$$\sum_i^N y_i = 1 \quad (\text{II.2})$$

A Figura II.1 ilustra esquematicamente o sistema:

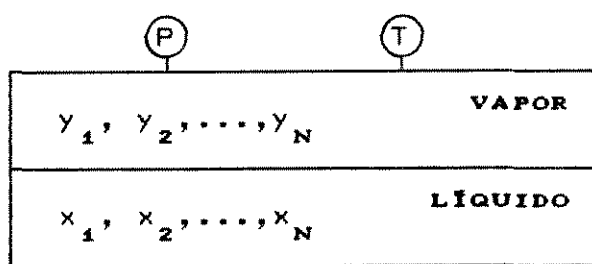


FIGURA II.1
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE UM SISTEMA MULTICOMPONENTE

A condição de equilíbrio entre as fases líquida e vapor que estão na mesma temperatura e pressão é dada pela equação que segue:

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (II.3)$$

sendo μ_i^V e μ_i^L os potenciais químicos do componente i no vapor e no líquido, respectivamente.

De acordo com o procedimento proposto por Prausnitz et al. (1980), da igualdade de potenciais químicos vem:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{\underline{V}_i^L (P - P_i^{sat})}{R T} \right] \quad (II.4)$$

onde: $\hat{\phi}_i^V$ - coeficiente de fugacidade do componente i no vapor
 γ_i - coeficiente de atividade do componente i, definido para a pressão de referência $P^r = 0$
 P_i^{sat} - pressão de saturação do componente i
 ϕ_i^{sat} - coeficiente de fugacidade do componente i na P_i^{sat}
 \underline{V}_i^L - volume molar de líquido do componente i
 R - constante universal dos gases

A não idealidade da fase vapor pode ser representada pela equação virial truncada no segundo termo:

$$\frac{P \underline{V}^V}{R T} = 1 + \frac{B_M P}{R T} \quad (II.5)$$

onde:

$$B_M = \sum_i^N \sum_j^N y_i y_j B_{ij} \quad (II.6)$$

e sendo \underline{V}^v o volume molar do vapor, B_M o segundo coeficiente virial da mistura gasosa e B_{ij} o segundo coeficiente virial cruzado dos componentes i e j .

A equação virial normalmente se aplica a pressões baixas e moderadas. O limite da pressão de aplicabilidade da Equação (II.6) é dado empiricamente pela equação seguinte (Prausnitz et al., 1986) :

$$P \leq \frac{T}{2} \frac{\sum_i^N y_i P_{ci}}{\sum_i^N y_i T_{ci}} \quad (\text{II.7})$$

onde P_{ci} é a pressão crítica do componente i e T_{ci} é a temperatura crítica do componente i .

Adotando-se a equação virial, o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor é calculado por:

$$\ln \hat{\phi}_i^v = \frac{P}{R T} \left[2 \sum_j^N y_j B_{ij} - B_M \right] \quad (\text{II.8})$$

e o coeficiente de fugacidade do componente i na saturação é dado por:

$$\ln \phi_i^{sat} = \frac{B_{ii} P_i^{sat}}{R T} \quad (\text{II.9})$$

sendo B_{ii} o segundo coeficiente virial do componente i .

Os segundos coeficientes viriais de componente puro e cruzados podem ser calculados pela correlação de Tsonopoulos

(1974). Para sistemas com componentes que sofrem forte associação, como por exemplo os ácidos carboxílicos, a Teoria Química de Hayden e O'Connell (1975) é mais adequada para calcular os segundos coeficientes viriais.

O volume molar de líquido puro saturado é obtido de dados experimentais ou estimado por correlações empíricas, como por exemplo a equação de Rackett modificada (Reid et al., 1987):

$$\underline{V}_i^L = \frac{R T_{ci}}{P_{ci}} (ZRA_i)^{\tau_i} \quad (II.10)$$

com:

$$\tau_i = 1,00 + \left[1,00 - \frac{T}{T_{ci}} \right]^{2/7}, \text{ para } \frac{T}{T_{ci}} < 0,75 \quad (II.11)$$

ou:

$$\tau_i = 1,60 + 6,93 \times 10^{-3} \left[\frac{T}{T_{ci}} - 6,55 \times 10^{-4} \right], \text{ para } \frac{T}{T_{ci}} \geq 0,75 \quad (II.12)$$

ZRA_i é o chamado parâmetro de Rackett do componente i , encontrado em Reid et al. (1987) para muitos compostos químicos. Caso ZRA_i não se encontre disponível, ele pode ser estimado por:

$$ZRA_i = 0,29056 - 0,08775 \omega_i \quad (II.13)$$

onde ω_i é o fator acêntrico do componente i .

Dados de pressão de saturação normalmente são apresentados na forma de uma equação como função da temperatura. A equação de Antoine, dada a seguir, é a equação mais utilizada para

correlacionar dados de pressão de saturação em curtos intervalos de temperatura:

$$\log P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (\text{II.14})$$

sendo A_i , B_i e C_i as constantes para o componente i , que podem ser encontradas em Gmehling e Onken (1977) para um grande número de compostos químicos.

A prática usual é representar o coeficiente de atividade por meio de equações originadas de modelos de soluções líquidas (Prausnitz et al., 1986; Walas, 1985). Por exemplo, na Tabela (II.1) são apresentados os modelos NRTL e Wilson a dois parâmetros (Prausnitz et al., 1986). As equações representam os coeficientes de atividade de um componente numa mistura binária.

Em Gmehling e Onken (1977) podem ser encontrados parâmetros de interação binária dos modelos mais usados, entre eles NRTL, para um grande número de sistemas, cujos parâmetros foram ajustados a partir de dados experimentais de ELV.

TABELA II.1
EQUAÇÕES PARA COEFICIENTE DE ATIVIDADE

NRTL

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ij}}{x_i + x_j G_{ji}} \right) + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right]$$

$$G_{ij} = e^{-\alpha \tau_{ij}} \quad \tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{R T} \quad \begin{matrix} i = 1,2 \\ j = 1,2 \end{matrix}$$

Parâmetros: a_{12} e a_{21}

α - eventual-terceiro parâmetro;
caso contrário adota-se $\alpha = 0,2$

WILSON

$$\ln \gamma_i = C \left[- \ln (x_i + \Lambda_{ij}) + \frac{\Lambda_{ij} x_j}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji} x_j}{x_j + \Lambda_{ij} x_i} \right]$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} e^{-\left(\frac{a_{ij}}{R T} \right)} \quad \begin{matrix} i = 1,2 \\ j = 1,2 \end{matrix}$$

Parâmetros: a_{12} e a_{21}

C - eventual terceiro parâmetro;
normalmente 1

II.1.1 - Simplificações nas Relações de ELV

A fase vapor pode ser considerada ideal quando as interações moleculares entre seus componentes são desprezíveis. Neste caso:

$$\hat{\phi}_i^v = 1 \quad (\text{II.15})$$

e

$$\phi_i^{\text{sat}} = 1 \quad (\text{II.16})$$

Para componentes subcríticos, quando a pressão é baixa, o termo exponencial da Equação (II.4), chamado Fator de Poynting, assume valores muito próximos da unidade.

Utilizando estas duas hipóteses simplificadoras a equação de equilíbrio (II.4) reduz-se a:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (\text{II.17})$$

II.2 - Determinação Experimental de Dados de ELV

A determinação experimental de dados de ELV pode ser feita pela medida das variáveis P , T , x_i e y_i . Tais medidas são realizadas isotermicamente (P , x_i , y_i) ou isobaricamente (T , x_i , y_i).

Como a Termodinâmica fornece relações matemáticas exatas entre as variáveis P , T , x_i e y_i , é possível testar a consistência termodinâmica destes dados, verificando se as medidas experimentais satisfazem determinada relação escolhida. Diversas maneiras de se proceder ao teste de consistência dos dados são encontradas na literatura. O trabalho de Krähenbühl (1987) é representativo do esforço recente nesta área.

Num sistema com N componentes no entanto, não é necessário medir experimentalmente P , T , $N-1$ valores de x_i e $N-1$ valores de y_i . A Regra das Fases de Gibbs fornece o número de propriedades intensivas, F , que devem ser especificadas para

descrever um sistema termodinâmico em equilíbrio:

$$F = N - \Pi + 2 \quad (\text{II.18})$$

sendo N o número de componentes do sistema e Π o número de fases que compõem o sistema.

No caso do ELV ($\Pi=2$), a Regra das Fases dá $F=N$. Isto significa que uma vez especificadas N variáveis, as N variáveis restantes podem ser calculadas pelas relações termodinâmicas.

A desvantagem em não se medir as $2N$ variáveis (P , T , x_i , y_i) é que não se pode aplicar um teste de consistência termodinâmica para verificar a qualidade dos dados experimentais.

Portanto, quando os dados são obtidos isobaricamente, é suficiente medir T e $N-1$ valores de x_i para descrever o sistema em equilíbrio, ou então medir (T , y_i) ou (x_i , y_i). E, em condições isotérmicas, basta medir (P , x_i), (P , y_i) ou (x_i , y_i). O Método da Pressão Total é o mais conhecido destes métodos. Nele são medidos P e x_i isotermicamente. Uma discussão do Método da Pressão Total pode ser encontrada no trabalho recente de Wendhausen (1992).

Existem descritos na literatura muitos métodos experimentais desenvolvidos para medir dados ELV. Todos apresentam vantagens e desvantagens, mas nenhum deles é adequado para ser usado com todos os tipos de compostos químicos e condições de temperatura, pressão e composição.

Hála et al.(1967) reuniram em sua obra um grande número de métodos para coletar dados experimentais de ELV e os classificaram nos seguintes grupos:

- Método de destilação.
- Método de circulação.
- Método de fluxo.
- Método dos pontos de bolha e orvalho.
- Método estático.

Uma classificação mais geral (Abbott, 1986) divide

os métodos citados em dois tipos: dinâmicos (métodos de destilação, circulação e fluxo) e estáticos (método estático e do ponto de bolha e orvalho).

Basicamente, o método dinâmico é caracterizado pela circulação de uma ou ambas as fases que entram em contato na presença de um gás inerte, o qual determina a pressão do sistema. Assume-se que o equilíbrio é estabelecido a partir do momento que a temperatura do sistema permanecer constante.

No método estático o líquido e o vapor são mantidos a uma temperatura fixa dentro de uma célula completamente evacuada. O equilíbrio é estabelecido quando a pressão do sistema permanecer constante.

Abbott (1986) e Marsh (1989) complementaram o trabalho de Hála et al. (1967) revisando os métodos para medidas de ELV que foram apresentados mais recentemente na literatura.

Em muitos processos químicos, ocorrem condições onde um ou mais componentes de uma mistura líquida encontram-se a concentrações muito baixas, até mesmo em condições de diluição infinita, como por exemplo no topo e no fundo das colunas de destilação. Nestes casos, os coeficientes de atividade a diluição infinita destes componentes são de grande importância nos cálculos de engenharia.

Os coeficientes de atividade a diluição infinita podem ser obtidos de dados experimentais de ELV a concentrações finitas, medidos nos equipamentos convencionais citados anteriormente, extrapolando-os graficamente ou numericamente às condições de diluição infinita (Gatreaux e Coates, 1955; Ellis e Jonah, 1962). Mas se os dados não forem de excelente qualidade, principalmente próximo à região de diluição infinita, a extrapolação é muito imprecisa.

Alternativamente, os dados a concentrações finitas podem ser ajustados por um modelo de coeficiente de atividade e o coeficiente de atividade a diluição infinita obtido aplicando-se o limite no modelo. Contudo, o coeficiente de atividade a diluição infinita obtido dependerá muito do comportamento matemático do

modelo próximo à região de infinita diluição.

Geralmente, são necessários excelentes dados a concentrações finitas para predizer um bom valor de coeficiente de atividade a diluição infinita, enquanto que a predição do comportamento da solução a concentrações finitas por meio de modelos é relativamente insensível a erros moderados no valor do coeficiente de atividade a diluição infinita utilizado. Na determinação dos parâmetros isto é explicado pelo fato do coeficiente de atividade a diluição infinita de um soluto caracterizar o comportamento de uma única molécula de soluto rodeada por moléculas de solvente; o que geralmente indica um máximo de não idealidade (Eckert et al., 1981).

Várias técnicas experimentais foram desenvolvidas que permitem obter diretamente os coeficientes de atividade a diluição infinita mais precisos e de forma mais rápida e barata do que com os procedimentos acima citados. As técnicas mais utilizadas foram revisadas por Abbott(1986) e Tiegs et al.(1986) e são apresentadas a seguir :

- Método da Cromatografia Gás-Líquido também conhecido como Método do Tempo de Retenção.

- Método do Arraste ou Método Diluidor.

- Ebulliometria Diferencial.

No Método da Cromatografia Gás-Líquido uma quantidade muito pequena de soluto é injetada no gás inerte que flui através da coluna cromatográfica, enquanto que o solvente líquido é suportado sobre um sólido inerte formando o recheio da coluna. O coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto está matematicamente relacionado ao tempo de retenção do soluto na coluna.

Esta técnica foi aperfeiçoada por Eckert et al.(1981) e permite medir o coeficiente de atividade a diluição infinita de um soluto num solvente não volátil ou levemente mais volátil que o soluto.

A exatidão do coeficiente de atividade a diluição infinita obtido por este método pode ser prejudicada por

interações do soluto com o suporte sólido (Leroi et al.(1977); Tiegs et al.(1986)). Várias aproximações feitas no equacionamento matemático também podem acarretar erros sistemáticos (Santacesaria et al., 1979). A magnitude destes efeitos varia em função da natureza do sistema soluto-solvente utilizado.

O Método do Arraste consiste em borbulhar um fluxo constante de gás inerte numa mistura líquida em que o soluto se encontre infinitamente diluído. Os componentes voláteis são carregados para a fase vapor. A variação da concentração do soluto no vapor ao longo do tempo é analisada por cromatografia gasosa e permite a obtenção do coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto.

Para muitos sistemas, um experimento completo do Método do Arraste para determinar um valor de coeficiente de atividade a diluição infinita leva de uma a duas horas (Leroi et al., 1977).

Este método se aplica a sistemas com solvente volátil ou não e também pode ser utilizado para determinar coeficiente de atividade a diluição infinita de um soluto numa mistura multicomponente, desde que ocorra a separação dos picos no cromatógrafo.

Dos métodos de determinação experimental de coeficiente de atividade a diluição infinita o Método do Arraste é o único que também pode ser usado para determinar coeficientes de atividade na região de concentrações finitas.

O ebulliômetro diferencial é formado basicamente por dois ebulliômetros conectados. Num dos ebulliômetros é colocado o solvente puro e no outro a solução do solvente com o soluto infinitamente diluído. Com um termômetro diferencial é possível medir a diferença entre a temperatura de ebulição dos líquidos dos dois ebulliômetros que é utilizada na obtenção do coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto.

Thomas et al.(1982) descrevem um ebulliômetro diferencial formado por cinco ebulliômetros conectados capaz de produzir valores de coeficiente de atividade a diluição infinita

para quatro solutos num solvente comum em 8 horas de experimento.

A Ebulliometria Diferencial permite obter os dois coeficientes de atividade a diluição infinita de um sistema binário soluto-solvente. Porém sua utilização não é indicada em dois casos : para determinar o coeficiente de atividade a diluição infinita do solvente quando o soluto é muito mais volátil do que ele e para sistemas onde soluto e solvente apresentam volatilidades muito próximas. Neste último caso o método da Cromatografia Gás-Líquido e o Método do Arraste dão melhores resultados com menos esforço experimental (Eckert et al., 1981).

A desvantagem do Método da Cromatografia Gás-Líquido e do Método do Arraste é que estes métodos não permitem a medida dos dois coeficientes de atividade a diluição infinita da mistura binária, mas somente o do componente mais volátil. Estas duas técnicas podem ser utilizadas para determinar os dois coeficientes de atividade a diluição infinita de misturas binárias somente para sistemas que apresentam azeótropo de mínima temperatura, pois nestes casos qualquer que seja o componente infinitamente diluído ele é sempre o mais volátil.

Kikic et al. (1983) analisaram as incertezas associadas as variáveis medidas experimentalmente no Método da Cromatografia Gás-Líquido, no Método do Arraste e na Ebulliometria Diferencial e concluíram que as incertezas médias associadas a cada um deles são da mesma ordem de grandeza. Isto permite comparar e combinar dados de coeficiente de atividade a diluição infinita obtidos pelas três técnicas.

II.3 - Correlação de Dados Experimentais

Os parâmetros de interação binária dos modelos de coeficiente de atividade podem ser obtidos pela correlação de dados experimentais de ELV.

Quando se conhece P , T , x_i e y_i experimentais é possível calcular os coeficientes de atividade "experimentais"

pela equação de equilíbrio (II.4), que rearranjada fica:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \frac{\hat{\phi}_i^V}{\phi_i^{sat}} \exp \left[- \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{R T} \right] \quad (\text{II.19})$$

Neste caso, o método mais simples de estimar os parâmetros de cada modelo consiste em minimizar a função objetiva, FO, definida em termos do princípio dos mínimos quadrados como:

$$FO = \sum_i^N \sum_j^{NP} (\gamma_i^C - \gamma_i^E)_j^2 \quad (\text{II.20})$$

onde N é o número de componentes do sistema, NP o número de pontos experimentais, γ_i^C o coeficiente de atividade do componente i calculado por um modelo, por exemplo NRTL, e γ_i^E o coeficiente de atividade "experimental" do componente i.

O inconveniente deste método é que os coeficientes de atividade "experimentais" não são medidos diretamente.

Este problema não se coloca quando se usa o método da máxima verossimilhança (Anderson et al., 1978; Prausnitz et al., 1980), que busca os parâmetros de um modelo levando em consideração prováveis incertezas experimentais em todas as variáveis medidas, minimizando a função objetiva, FO :

$$FO = \sum_j^{NP} \left\{ \frac{(\bar{P}^O - \bar{P}^E)_j^2}{\sigma_{\bar{P}}^2} + \frac{(\bar{T}^O - \bar{T}^E)_j^2}{\sigma_{\bar{T}}^2} + \sum_i^{N-1} \left[\frac{(\bar{x}_i^O - \bar{x}_i^E)_j^2}{\sigma_{\bar{x}}^2} + \frac{(\bar{y}_i^O - \bar{y}_i^E)_j^2}{\sigma_{\bar{y}}^2} \right] \right\} \quad (\text{II.21})$$

sendo σ a variância estimada de cada propriedade e os superscritos "O" e "E" indicam valores "verdadeiros" (calculados) e

experimentais, respectivamente. A cada iteração determinam-se os valores "verdadeiros" de P , T , x_i e y_i através de algoritmo de ponto de bolha e orvalho.

Conhecendo-se somente P , T e x_i o método da máxima verossimilhança também pode ser usado na determinação de parâmetros, e neste caso, a função objetiva, FO , a ser minimizada reduz-se a:

$$FO = \sum_j^{NP} \left[\frac{(P^O - P^E)_j^2}{\sigma_{P_j}^2} + \frac{(T^O - T^E)_j^2}{\sigma_{T_j}^2} + \sum_i^{N-1} \frac{(x_i^O - x_i^E)_j^2}{\sigma_{x_j}^2} \right] \quad (II.22)$$

Outro procedimento de correlação de dados P , T , x_i consiste em minimizar apenas a diferença entre pressões "verdadeiras" e experimentais, sem levar em consideração a incerteza experimental em P . A função a ser minimizada, FO , fica:

$$FO = \sum_j^{NP} (P^O - P^E)_j^2 \quad (II.23)$$

Este procedimento é conhecido como Método de Barker (Barker, 1953).

Em Prausnitz et al. (1980) pode ser encontrado o programa de computador VPLQFT, em linguagem FORTRAN, que estima parâmetros de interação binária para vários modelos de coeficiente de atividade, usando o método da regressão não linear baseado no princípio da máxima verossimilhança. O programa correlaciona dados binários de ELV (P , T , x_1 , y_1 ou P , T , x_1) obtidos a pressões baixas e moderadas.

Os parâmetros de interação binária das expressões de coeficiente de atividade também podem ser estimados a partir de dados experimentais de coeficiente de atividade a diluição infinita, γ_i^∞ .

Os modelos para coeficiente de atividade a diluição infinita são obtidos aplicando-se o limite nas expressões de coeficiente de atividade:

$$E_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} E_i = f(\gamma_i^\infty, T, a_{ij}) \quad (\text{II.24})$$

onde E_i^∞ é a expressão do coeficiente de atividade a diluição infinita do componente i , que é somente função da temperatura, T , e dos parâmetros a_{ij} , e E_i a expressão do coeficiente de atividade deste componente, sendo ambas referentes ao mesmo modelo.

Numa mistura binária, supondo que γ_1^∞ e γ_2^∞ sejam disponíveis, estes valores podem ser usados na determinação de dois parâmetros, a_{12} e a_{21} , de uma expressão para coeficiente de atividade. O problema consiste na resolução simultânea de duas relações matemáticas do tipo :

$$E_1^\infty(\gamma_1^\infty, T, a_{12}, a_{21}) = 0 \quad (\text{II.25})$$

$$E_2^\infty(\gamma_2^\infty, T, a_{12}, a_{21}) = 0 \quad (\text{II.26})$$

sendo E_1^∞ e E_2^∞ expressões para γ_1^∞ e γ_2^∞ , respectivamente, de um modelo qualquer de coeficiente de atividade a diluição infinita. Por exemplo, quando o modelo utilizado é NRTL, o sistema de equações é não linear e pode ser resolvido por método iterativo, como Newton-Raphson (Press et al., 1986). Estes parâmetros, uma vez determinados, permitem a predição da curva completa de ELV.

Há casos onde apenas um dos coeficientes de atividade a diluição infinita é disponível. Mesmo assim, é possível descrever o comportamento do sistema em toda faixa de concentrações, desde que se utilizem modelos com apenas um parâmetro ajustável por sistema binário. É claro que, reduzindo o número de parâmetros, o modelo torna-se menos flexível. Porém, conforme indica a literatura, resultados muito bons foram

conseguidos com modelos a um parâmetro (Bruin e Prausnitz, 1971; Kikic et al., 1983; Krumins et al., 1980; Schreiber e Eckert, 1971; Tassios, 1971).

Recentemente, Tiegs et al.(1986) reuniram da literatura um grande número de valores experimentais de coeficiente de atividade a diluição infinita de solutos em vários solventes.

CAPÍTULO III

COEFICIENTE DE ATIVIDADE PELO MÉTODO DO ARRASTE

III.1 - Introdução

Em 1977, Leroi et al. apresentaram o Método do Arraste, ou Diluidor como também é conhecido, como uma técnica experimental que permite obter o coeficiente de atividade de componentes voláteis de uma mistura líquida. Aqui, um componente é considerado não volátil quando sua pressão de saturação é no máximo de 2 mmHg na temperatura de interesse.

O Método do Arraste consiste em colocar a mistura líquida numa célula mantida a temperatura constante. Um fluxo de gás inerte puro borbulha no líquido arrastando os componentes voláteis para o vapor. Assume-se que existe o equilíbrio termodinâmico entre o líquido na célula e o vapor que deixa a célula.

Analisando o decaimento da concentração do componente *i* no vapor com o tempo, o Método do Arraste permite obter valores de coeficientes de atividade a concentração finita ou a diluição infinita. No último caso, o método faz uso do fato de que a concentrações muito baixas, próximas das condições de diluição infinita, na mistura líquida, o coeficiente de atividade do componente *i* é praticamente independente da concentração.

III.2 - Revisão Bibliográfica

O Método do Arraste tem origem na técnica de diluição usada por Fowles e Scott (1963) para calibrar detectores de cromatografia, checar suas linearidades numa faixa de concentração e analisar traços de componentes numa mistura líquida.

Ritter e Adams (1976) utilizaram o mesmo método para calibrar detectores de ionização de chama com misturas gasosas e estudaram a eficiência de diferentes frascos de diluição.

Em 1977, Leroi et al. aplicaram a técnica de diluição para determinar o coeficiente de atividade a diluição infinita a $25,0^{\circ}\text{C}$ dos hidrocarbonetos n-hexano e benzeno em 10 solventes não voláteis. Estes sistemas apresentam uma larga faixa de valores de coeficiente de atividade a diluição infinita, entre 1 e 80.

Quando os coeficientes de atividade a diluição infinita são comparados aos da literatura obtidos pelo Método da Cromatografia Gás-Líquido e a valores extrapolados de dados de ELV, excesso de entalpia e equilíbrio líquido-líquido (ELL) por modelos de coeficiente de atividade, o desvio relativo médio é considerado muito bom, da ordem de 6%.

Com o mesmo equipamento os autores determinaram o coeficiente de atividade a $25,0^{\circ}\text{C}$ do n-heptano em n-metilpirrolidona a concentrações finitas e a diluição infinita. Dados da literatura de ELV, ELL e excesso de entalpia deste sistema foram reduzidos pelo modelo NRTL e os coeficientes de atividade comparados aos obtidos pelo Método do Arraste. O desvio relativo médio é de 3%.

O trabalho de Leroi et al. sugere a potencialidade do método ao apresentar valores de coeficientes de atividade obtidos a concentrações finitas, mas não apresenta a metodologia utilizada para trabalhar nestas condições.

Outros grupos que trabalharam com o Método do Arraste utilizaram equipamentos muito semelhantes ao descrito por Leroi et al..

Duhem e Vidal(1978) observaram que algumas hipóteses simplificadoras assumidas por Leroi et al. no equacionamento matemático do Método do Arraste podem não ser válidas para sistemas com solvente não volátil que o coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto é muito alto. Os

autores aplicaram o método a vários sistemas formados de benzeno como soluto e misturas de água e dimetilformamida como solvente não volátil a 25,0°C, estudando uma larga faixa de valores de coeficiente de atividade a diluição infinita, entre 6 e 2000.

Santacesaria et al.(1979) obtiveram coeficiente de atividade a diluição infinita de n-hexano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, benzeno e tolueno em três solventes não voláteis : fenol, furfural e dimetilformamida, no intervalo de 20,0°C a 50,0°C. Os valores de coeficiente de atividade a diluição infinita obtidos estão entre 1 e 30. As medidas foram feitas com o Método da Cromatografia Gás-Líquido e o Método do Arraste. Os coeficientes de atividade a diluição infinita obtidos pelos dois métodos foram comparados entre si apresentando um desvio relativo médio de 8%.

Richon et al.(1980) fizeram um estudo sobre a transferência de massa no interior da câmara de equilíbrio da célula estabelecendo condições experimentais que visam facilitar a transferência de massa. Eles determinaram o coeficiente de atividade a diluição infinita de alcanos normais e ramificados em n-hexadecano a 25,0°C obtendo valores entre 0,8 e 1. Nesta temperatura o n-hexadecano não é volátil. Os autores concluíram que se o soluto do qual se deseja o coeficiente de atividade a diluição infinita for muito pouco volátil o Método do Arraste não é adequado. Se a quantidade de soluto no vapor for muito pequena as medidas são difíceis e inexatas.

Cori e Delogu(1986) utilizaram o Método do Arraste com misturas binárias de etanol com alcanos normais. Estes sistemas apresentam azeótropo de mínima temperatura, o que possibilitou determinar o coeficiente de atividade a diluição infinita dos dois componentes de cada mistura. Para cada sistema foram determinados os pares de coeficiente de atividade a diluição infinita em várias temperaturas entre 20,0°C e 100,0°C, obtendo valores entre 6 e 65.

Contudo, o Método do Arraste na sua forma original não permite a obtenção do coeficiente atividade a diluição

infinita do solvente, mesmo quando ele é volátil, a menos que o sistema utilizado apresente azeótropo de mínima temperatura. Além disso, se o soluto é pouco volátil, a quantidade deste composto no vapor não é suficiente para uma análise quantitativa exata por cromatografia gasosa.

Muito recentemente, Hradetzky et al. (1990) apresentaram uma variação do Método do Arraste em que a amostragem periódica do vapor saturado que sai da célula durante um intervalo de tempo determinado é substituída pela análise da fase líquida remanescente também por cromatografia gasosa. O novo método amplia os limites de aplicabilidade do Método do Arraste original.

Os limites de aplicabilidade dos métodos de obtenção de coeficiente de atividade a diluição infinita são geralmente determinados pelas pressões de vapor do soluto e do solvente e pela volatilidade relativa a diluição infinita, $\alpha_{1,2}^{\infty}$, definida como $\alpha_{1,2}^{\infty} = \gamma_1^{\infty} P_1^{\text{sat}} / P_2^{\text{sat}}$.

A Figura (III.1) deste trabalho reproduz um gráfico apresentado por Hradetzky et al. que mostra os limites de aplicabilidade dos métodos mais usados para determinar coeficiente de atividade a diluição infinita, que são o Método do Tempo de Retenção, Ebulliometria Diferencial e o Método do Arraste. Observa-se que o Método do Arraste com Análise da Fase Líquida possui uma faixa de aplicabilidade grande, cobrindo totalmente a região de aplicabilidade do Método do Tempo de Retenção e do Método do Arraste com Análise da Fase Vapor, e parcialmente a região da Ebulliometria Diferencial.

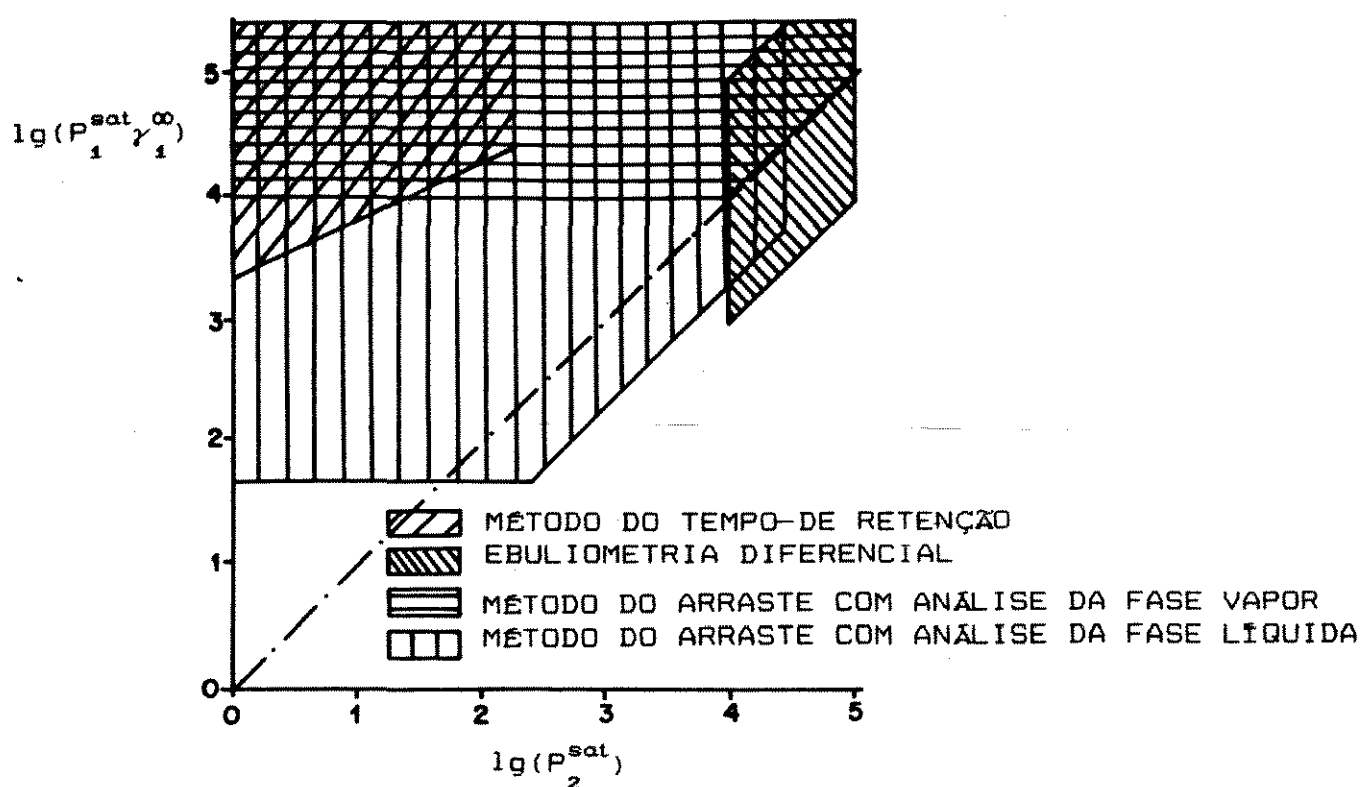


FIGURA (III.1)

(REPRODUZIDA DE HRADETZKY ET AL., 1990)

FAIXA DE APLICABILIDADE DOS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA. A UNIDADE DA PRESSÃO DE SATURAÇÃO É PASCAL.

Os autores utilizaram o novo método na determinação dos coeficientes de atividade a diluição infinita de compostos de baixa volatilidade como a NMP em hidrocarbonetos saturados, e na determinação dos coeficientes de atividade a diluição infinita de n-alcanos e cicloalcanos em NMP e dimetilformamida, que também é pouco volátil. Os coeficientes de atividade a diluição infinita obtidos apresentaram uma concordância muito boa com os valores

existentes na literatura determinados por diferentes métodos experimentais de obtenção de dados de ELV.

Wobst et al.(1992) utilizaram o Método do Arraste com Análise da Fase Vapor e com Análise da Fase Líquida para determinar a variação dos coeficientes de atividade com a concentração na região de alta diluição. Foram determinados os coeficientes de atividade do metanol em hidrocarbonetos saturados e do etanol em ciclohexano, obtendo valores na faixa de 26 a 157, no intervalo de 6,0°C a 30,0°C.

Exceto o grupo de Leroi, todos que trabalharam com o Método do Arraste o utilizaram somente para determinar coeficientes de atividade a diluição infinita. Provavelmente, devido ao grande número de equipamentos disponíveis e consagrados para determinar dados de ELV na faixa de concentrações finitas, esta importante característica do Método do Arraste não tenha despertado interesse.

III.3 - Teoria e Equacionamento

Na Figura (III.2) está esquematizado o equipamento do Método do Arraste.

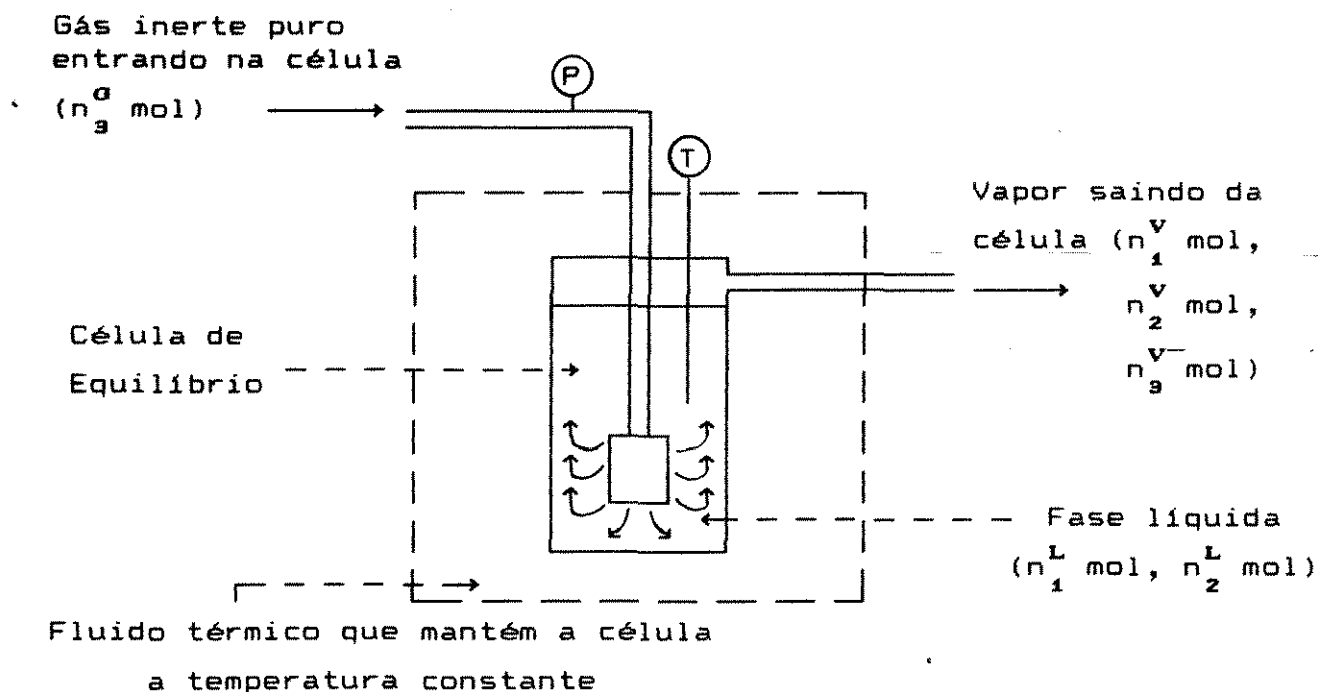


FIGURA III.2
ESQUEMA DO EQUIPAMENTO DO MÉTODO DO ARRASTE

Uma mistura líquida formada por $n_{1,0}^T$ mol de soluto(1) e $n_{2,0}^T$ mol de solvente(2) é colocada numa célula mantida a temperatura constante. O componente mais volátil é chamado de soluto. Na fase líquida inicia-se o borbulhamento de um fluxo constante de gás inerte(3) que carrega os componentes voláteis para a fase vapor. O gás de arraste deve ser puro e sua solubilidade na fase líquida negligenciável.

As concentrações dos componentes da fase líquida e vapor variam continuamente e quando soluto e solvente são voláteis, num instante t qualquer, a fase vapor é constituída por

n_1^V mol de soluto, n_2^V mol de solvente e n_3^V mol de gás inerte. A fase líquida contém n_1^L mol de soluto e n_2^L mol de solvente.

A pressão e a temperatura no interior da célula são P e T , respectivamente, e a vazão volumétrica de inerte à entrada da célula é D_E .

As frações molares na fase líquida são:

$$x_1 = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} \quad (\text{III.1})$$

$$x_2 = \frac{n_2^L}{n_1^L + n_2^L} \quad (\text{III.2})$$

$$x_3 = 0 \quad (\text{III.3})$$

e na fase vapor:

$$y_1 = \frac{n_1^V}{n_1^V + n_2^V + n_3^V} \quad (\text{III.4})$$

$$y_2 = \frac{n_2^V}{n_1^V + n_2^V + n_3^V} \quad (\text{III.5})$$

$$y_3 = 1 - y_1 - y_2 \quad (\text{III.6})$$

Para uma variação infinitesimal de tempo, dt , aplicando-se o princípio de conservação da massa, determinam-se as variações do número total de mol de soluto, n_1^T , e solvente, n_2^T , no interior da célula:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = - n_1^V \frac{D_S}{V_S^V} \quad (\text{III.7})$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = - n_2^V \frac{D_S}{V_S^V} \quad (\text{III.8})$$

onde D_S é a vazão volumétrica total de vapor que deixa a célula a T e P , V_S^V o volume total de vapor e sendo:

$$n_1^T = n_1^L + n_1^V \quad (\text{III.9})$$

$$n_2^T = n_2^L + n_2^V \quad (\text{III.10})$$

O volume total de vapor está associado a seu volume molar, \underline{V}_S^V , por:

$$V_S^V = (n_1^V + n_2^V + n_3^V) \underline{V}_S^V \quad (\text{III.11})$$

Representando-se \underline{V}_S^V pela equação virial (III.5) obtém-se:

$$V_S^V = (n_1^V + n_2^V + n_3^V) \frac{RT}{P} \left[1 + \frac{B_S P}{RT} \right] \quad (\text{III.12})$$

onde B_S é o segundo coeficiente virial da mistura gasosa que sai da célula.

Substituindo-se as Equações (III.4), (III.5) e (III.12) em (III.7) e (III.8) resulta:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = -y_1 P \frac{D_s}{R T \left[1 + \frac{B_s P}{R T} \right]} \quad (\text{III.13})$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = -y_2 P \frac{D_s}{R T \left[1 + \frac{B_s P}{R T} \right]} \quad (\text{III.14})$$

Um balanço de massa total na célula produz:

$$\frac{dn_1^T}{dt} + \frac{dn_2^T}{dt} + \frac{dn_3^T}{dt} = n_3^G \frac{D_E}{V_E^V} - (n_1^V + n_2^V + n_3^V) \frac{D_s}{V_s^V} \quad (\text{III.15})$$

sendo n_3^G o número de mol de gás inerte que entra na célula, D_E a vazão volumétrica de gás inerte puro que entra na célula a T e P e V_E^V o volume total de gás associado a D_E .

Se a variação da quantidade de inerte no interior da célula ao longo do tempo é desprezível, a Equação (III.15) torna-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} + \frac{dn_2^T}{dt} = n_3^G \frac{D_E}{V_E^V} - (n_1^V + n_2^V + n_3^V) \frac{D_s}{V_s^V} \quad (\text{III.16})$$

onde V_E^V está associado a seu volume molar por:

$$V_E^V = n_3^G \frac{V}{E} \quad (\text{III.17})$$

Representando-se o gás inerte que entra na célula também pela Equação Virial (II.5), a Equação (III.17) fica:

$$V_E^V = n_s^G \frac{R T}{P} \left[1 + \frac{B_E P}{R T} \right] \quad (\text{III.18})$$

onde B_E é o segundo coeficiente virial do gás inerte puro.

Substituindo-se as Equações (III.12) e (III.18) em (III.16) e rearranjando-se os termos obtém-se:

$$D_S = \left[1 + \frac{B_S P}{R T} \right] \left[\frac{D_E}{1 + \frac{B_E P}{R T}} - \frac{R T}{P} \left(\frac{dn_1^T}{dt} + \frac{dn_2^T}{dt} \right) \right] \quad (\text{III.19})$$

Combinando-se (III.19) com (III.13) e (III.14) resulta:

$$D_S = \frac{\left[1 + \frac{B_S P}{R T} \right] D_E}{(1 - \gamma_1 - \gamma_2) \left[1 + \frac{B_E P}{R T} \right]} \quad (\text{III.20})$$

A Equação (III.20) relaciona a vazão volumétrica de inerte que entra na célula, D_E , à vazão volumétrica total de vapor que deixa a célula, D_S .

Representando-se D_S pela Equação (III.20) em (III.13) e (III.14), tem-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = -\gamma_1 P \frac{1}{(1 - \gamma_1 - \gamma_2) \left[1 + \frac{B_E P}{R T} \right]} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.21})$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = -y_2 P \frac{1}{(1 - y_1 - y_2) \left[1 + \frac{B_E P}{R T} \right]} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.22})$$

As equações diferenciais (III.21) e (III.22) fornecem a variação de número de mol de soluto e solvente no interior da célula com o tempo.

Se o volume da fase vapor for suficientemente pequeno de tal forma que as quantidades de soluto e solvente no vapor são desprezíveis, isto é, $n_1^L \gg n_1^V$ e $n_2^L \gg n_2^V$, das Equações (III.9) e (III.10), obtém-se:

$$n_1^T \simeq n_1^L \quad (\text{III.23})$$

$$n_2^T \simeq n_2^L \quad (\text{III.24})$$

e as frações molares na fase líquida, definidas pelas Equações (III.1) e (III.2), ficam:

$$x_1 = \frac{n_1^T}{n_1^T + n_2^T} \quad (\text{III.25})$$

$$x_2 = \frac{n_2^T}{n_1^T + n_2^T} \quad (\text{III.26})$$

Para se garantir a condição acima é necessário que o espaço do vapor na célula seja reduzido ao mínimo possível.

Se houver boa dispersão do gás de arraste no líquido e se o tempo de contato entre eles for suficiente assume-se que a fase vapor que deixa a célula e a fase líquida estão em equilíbrio.

Escrevendo-se a equação de equilíbrio (III.4) para cada componente tem-se:

$$y_1 \hat{\phi}_1^v P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} \phi_1^{\text{sat}} \exp \left[\frac{V_1^L (P - P_1^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (\text{III.27})$$

$$y_2 \hat{\phi}_2^v P = x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}} \phi_2^{\text{sat}} \exp \left[\frac{V_2^L (P - P_2^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (\text{III.28})$$

sendo $\hat{\phi}_i^v$ e ϕ_i^{sat} representados de acordo com a equação virial, pelas Equações (III.8) e (III.9), respectivamente.

As Equações (III.27) e (III.28) fornecem relações entre as concentrações no líquido e no vapor.

III.3.1 - Coefficiente de Atividade a Concentrações Finitas

No caso onde os componentes estão a concentração finita, acompanha-se a variação da concentração de cada componente na fase vapor, que é amostrado em intervalos de tempo determinados. O número total de mol inicial de cada componente, $n_{1,0}^T$ e $n_{2,0}^T$, é conhecido.

Com as informações experimentais de P , T , y_i ao longo do tempo, é possível se integrar as Equações (III.21) e (III.22) com as condições de contorno $n_{1,0}^T$ e $n_{2,0}^T$ para $t=0$. Desta forma são determinadas, a cada instante, as concentrações n_1^T e n_2^T . Combinando-se as Equações (III.25) a (III.28), obtém-se os valores dos coeficientes de atividade γ_1 e γ_2 .

Observou-se na célula utilizada neste trabalho que a vazão de inerte em torno de 30 ml/min a variação da composição da fase vapor era lenta. Por exemplo, trabalhando-se com o sistema n-heptano(1)/NMP(2) a 25°C, que é o caso estudado por Leroi et al. (1977) a concentrações finitas, foram necessárias 7 horas de eluição para que a fração molar de n-heptano no vapor

variasse de 0,056 para 0,050. Com estes dados experimentais, a integração numérica da Equação(III.21), fornece a variação correspondente na fração molar de n-heptano no líquido de 0,099 a 0,082, que é muito pequena, caracterizando uma constância no valor do seu coeficiente de atividade.

Desta maneira, é possível se determinar valores de coeficiente de atividade a concentrações finitas para diferentes concentrações da mistura inicial, desde que o arraste do soluto não seja expressivo.

Nestas condições, as Equações (III.21) e (III.22) são simplificadas para:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = 0 \quad (\text{III.29})$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = 0 \quad (\text{III.30})$$

e as frações molares de soluto e solvente no líquido neste instante podem ser aproximadas pelas frações molares iniciais, que representadas pelas Equações (III.25) e (III.26) ficam:

$$x_1 \approx x_{1,0} = \frac{n_{1,0}^T}{n_{1,0}^T + n_{2,0}^T} \quad (\text{III.31})$$

$$x_2 \approx x_{2,0} = 1 - x_{1,0} \quad (\text{III.32})$$

Os coeficientes de atividade podem então ser calculados usando as expressões de equilíbrio (III.27) e (III.28), que rearranjadas ficam:

$$\gamma_1 = \frac{y_1 \hat{\phi}_1^v P}{x_1 P_1^{\text{sat}} \phi_1^{\text{sat}} \exp \left[\frac{\underline{V}_1^L (P - P_1^{\text{sat}})}{RT} \right]} \quad (\text{III.33})$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 \hat{\phi}_2^v P}{x_2 P_2^{\text{sat}} \phi_2^{\text{sat}} \exp \left[\frac{\underline{V}_2^L (P - P_2^{\text{sat}})}{RT} \right]} \quad (\text{III.34})$$

Assim, o coeficiente de atividade do soluto e do solvente podem ser determinados na região de concentração finita medindo-se experimentalmente: $n_{1,0}^T$, $n_{2,0}^T$, y_1 , y_2 , P e T .

Quando o solvente não é volátil ($y_2=0$) só é possível calcular o coeficiente de atividade do soluto (Equação (III.33)).

Os coeficientes de atividade dos componentes voláteis da mistura líquida podem ser obtidos em várias temperaturas e composições permitindo o ajuste dos parâmetros de modelos de coeficiente de atividade pela minimização da função objetiva (II.20).

Variações maiores na concentração do vapor podem ser conseguidas usando maiores vazões do gás inerte, porém com riscos ou de arraste do líquido na corrente gasosa que deixa a célula ou de não atingimento da condição de equilíbrio termodinâmico. Os limites de vazão são determinados pelo projeto da célula e pela volatilidade dos componentes.

Obtendo-se curvas de y_i em função do tempo, os valores dos coeficientes de atividade podem ser calculados resolvendo-se o sistema formado pelas Equações (III.21-22) e (III.25-28), como citado anteriormente.

III.3.2 - Coefficiente de Atividade a Infinita Diluição

Leroi et al. (1977) apresentaram as equações do Método do Arraste para se trabalhar com sistemas binários a diluição infinita. Aqui, estas equações são detalhadamente demonstradas de acordo com as hipóteses apresentadas por Leroi et al.

Quando o soluto está altamente diluído no solvente seu coeficiente de atividade pode ser aproximado pelo coeficiente de atividade a diluição infinita, γ_1^∞ . Esta aproximação normalmente é válida se a fração molar do soluto, x_1 , é menor que 10^{-3} .

A fração molar do solvente na fase líquida, x_2 , e seu coeficiente de atividade, γ_2 , são iguais a 1.

Considerando-se a fase vapor ideal e se o termo corretivo de Poynting pode ser desprezado, as equações de equilíbrio (III.27) e (III.28) ficam:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}} \quad (\text{III.35})$$

$$y_2 P = P_2^{\text{sat}} \quad (\text{III.36})$$

e as Equações (III.21) e (III.22) tornam-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = - y_1 P \frac{1}{(1 - y_1 - y_2)} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.37})$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = - y_2 P \frac{1}{(1 - y_1 - y_2)} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.38})$$

A quantidade de soluto na fase líquida é muito pequena, .consequentemente sua quantidade no vapor também é pequena, o suficiente para que se considere a fração molar de

soluto no vapor desprezível. Assim as Equações (III.37) e (III.38) ficam:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = - y_1 P \frac{1}{(1 - y_2)} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.39})$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = - y_2 P \frac{1}{(1 - y_2)} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.40})$$

Das Equações (III.35), (III.36), (III.39) e (III.40) obtém-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = - x_1 \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}} \frac{1}{\left[1 - \frac{P_2^{\text{sat}}}{P}\right]} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.41})$$

$$\frac{dn_2^T}{dt} = - P_2^{\text{sat}} \frac{1}{\left[1 - \frac{P_2^{\text{sat}}}{P}\right]} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.42})$$

A diluição infinita, x_1 dado pela Equação (III.25) pode ser aproximado por:

$$x_1 = \frac{n_1^T}{n_1^T + n_2^T} \approx \frac{n_1^T}{n_2^T} \quad (\text{III.43})$$

pois $n_2^T \gg n_1^T$.

Assim sendo, de (III.41) resulta:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = - \frac{n_1^T}{n_2^T} \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}} \frac{1}{\left[1 - \frac{P_2^{\text{sat}}}{P} \right]} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.44})$$

As Equações (III.42) e (III.44) fornecem a variação das quantidades de solvente e soluto na câmara de equilíbrio com o tempo quando o soluto está a diluição infinita.

Mas é a fase vapor que é amostrada, e utilizando-se um cromatógrafo para analisar as amostras, é demonstrado no item (IV.1.6.1) deste trabalho que, para fase vapor ideal, dentro da faixa de linearidade do detector, tem-se:

$$S_1 = k_1 y_1 P \quad (\text{III.45})$$

sendo S_1 a área do pico do soluto e k_1 uma constante de proporcionalidade do soluto.

Da equação de equilíbrio (III.35) obtém-se:

$$S_1 = k_1 \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}} x_1 \quad (\text{III.46})$$

A Equação (III.46) informa que decorrido um tempo t de eluição, quando a fração molar de soluto na fase líquida é x_1 , a amostra do vapor injetada no cromatógrafo produz um pico relativo ao soluto cuja área é S_1 .

No instante em que se inicia a eluição tem-se:

$$S_{1,0} = k_1 \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}} x_{1,0} \quad (\text{III.47})$$

Dividindo-se (III.46) por (III.47) resulta:

$$\frac{S_1}{S_{1,0}} = \frac{x_1}{x_{1,0}} \quad (\text{III.48})$$

Expressando-se x_1 e $x_{1,0}$ pela Equação (III.43) a Equação (III.48) torna-se:

$$\frac{S_1}{S_{1,0}} = \frac{\frac{n_1^T}{n_2^T}}{\frac{n_{1,0}^T}{n_{2,0}^T}} = \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} \frac{n_{2,0}^T}{n_2^T} \quad (\text{III.49})$$

Rearranjando-se e aplicando-se logaritmo neperiano nos dois membros da equação obtém-se:

$$\ln \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} = \ln \frac{S_1}{S_{1,0}} + \ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} \quad (\text{III.50})$$

A Equação (III.50) relaciona as quantidades de soluto e solvente na célula com a área do pico do soluto

resultante da análise da fase vapor. Como o soluto está muito diluído, a sua concentração no vapor também será reduzida, e sua determinação só pode ser feita com segurança usando detectores de ionização de chama.

O coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto pode se obtido num solvente volátil ou não. Estes dois casos são apresentados a seguir.

III.3.2.1 - Soluto e Solvente Voláteis

Neste caso, as quantidades de soluto e solvente na célula variam com o tempo.

Dividindo-se a Equação (III.44) pela (III.42) resulta:

$$\frac{dn_1^T}{dn_2^T} = \frac{n_1^T}{n_2^T} \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{P_2^{\text{sat}}} \quad (\text{III.51})$$

Integrando-se:

$$\int_{n_{1,0}^T}^{n_1^T} \frac{1}{n_1^T} dn_1^T = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{P_2^{\text{sat}}} \int_{n_{2,0}^T}^{n_2^T} \frac{1}{n_2^T} dn_2^T \quad (\text{III.52})$$

$$\ln \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{P_2^{\text{sat}}} \ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} \quad (\text{III.53})$$

Relacionando-se as Equações (III.50) e (III.53)

tem-se:

$$\ln \frac{S_1}{S_{1,0}} + \ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{P_2^{\text{sat}}} \ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} \quad (\text{III.54})$$

Rearranjando-se:

$$\ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} = \frac{1}{\left[\frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{P_2^{\text{sat}}} - 1 \right]} \ln \frac{S_1}{S_{1,0}} \quad (\text{III.55})$$

Integrando-se a Equação (III.42) tem-se:

$$\int_{n_{2,0}^T}^{n_2^T} dn_2^T = - \frac{P_2^{sat}}{(P - P_2^{sat})} \frac{P D_E}{R T} \int_{t_0}^t dt \quad (III.56)$$

$$n_2^T - n_{2,0}^T = - \frac{P_2^{sat}}{(P - P_2^{sat})} \frac{P D_E}{R T} t \quad (III.57)$$

Rearranjando-se os termos e aplicando-se logaritmo neperiano resulta:

$$\ln \frac{n_2^T}{n_{2,0}^T} = \ln \left[1 - \frac{P_2^{sat}}{(P - P_2^{sat})} \frac{P D_E}{R T n_{2,0}^T} t \right] \quad (III.58)$$

Das Equações (III.55) e (III.58) obtém-se:

$$\ln \frac{S_1}{S_{1,0}} = \left[\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} - 1 \right] \ln \left[1 - \frac{P_2^{sat}}{(P - P_2^{sat})} \frac{P D_E}{R T n_{2,0}^T} t \right] \quad (III.59)$$

A Equação (III.59) relaciona a variação da área do pico do soluto com o tempo quando o soluto está infinitamente diluído num solvente volátil.

O coeficiente de atividade a diluição infinita é obtido ajustando-se uma reta com as seguintes coordenadas:

$$\text{Abcissa} : \ln \left[1 - \frac{P_2^{sat}}{(P - P_2^{sat})} \frac{P D_E}{R T n_{2,0}^T} t \right] \quad (III.60)$$

$$\text{Ordenada} : \ln S_1 \quad (III.61)$$

onde as variáveis obtidas experimentalmente são: $n_{2,0}^T$, P , T , D_E e S_1 como função de t .

O coeficiente angular da reta é:

$$\beta = \frac{\gamma_1^\infty p_1^{\text{sat}}}{p_2^{\text{sat}}} - 1 \quad (\text{III.62})$$

e o coeficiente de atividade a diluição infinita é obtido de:

$$\gamma_1^\infty = \frac{p_2^{\text{sat}}}{-p_1^{\text{sat}}} (\beta + 1) \quad (\text{III.63})$$

III.3.2.2 - Solvente Não Volátil

Quando o solvente não é volátil, $y_2 = 0$ e a Equação (III.42) torna-se:

$$\frac{dn_2^T}{dt} = 0 \quad (\text{III.64})$$

ou seja:

$$n_2^T = n_{2,0}^T = n_{2,0}^L, \text{ para todo } t. \quad (\text{III.65})$$

Além disso, é válida a seguinte aproximação:

$$1 - \frac{p_2^{\text{sat}}}{P} \simeq 1 \quad (\text{III.66})$$

pois $p_2^{\text{sat}} \ll P$.

Assim, a Equação (III.44) torna-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = - \frac{n_1^T}{n_{2,0}^T} \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.67})$$

Integrando-se esta equação:

$$\int_{n_{1,0}^T}^{n_1^T} \frac{1}{n_1^T} dn_1^T = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T} \frac{D_E}{R T} \int_{t_0}^t dt \quad (\text{III.68})$$

tem-se :

$$\ln \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T} \frac{D_E}{R T} t \quad (\text{III.69})$$

A variação da quantidade de soluto na célula deve ser relacionada à área do pico do soluto pela Equação (III.50), que no caso do solvente não volátil é simplificada, pois $n_2^T = n_{2,0}^T$, resultando:

$$\ln \frac{S_1}{S_{1,0}} = \ln \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} \quad (\text{III.70})$$

Relacionando-se (III.69) e (III.70) obtém-se:

$$\ln \frac{S_1}{S_{1,0}} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T} \frac{D_E}{R T} t \quad (\text{III.71})$$

A Equação (III.71) informa que, quando o soluto está a diluição infinita num solvente não volátil, e a fase vapor é ideal, ocorre uma variação exponencial de S_1 com o tempo.

O coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto é obtido de uma reta, ajustada com as seguintes coordenadas:

$$\text{Abcissa} : t \quad (\text{III.72})$$

$$\text{Ordenada} : \ln S_1 \quad (\text{III.73})$$

e cujo coeficiente angular, β , é dado por:

$$\beta = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.74})$$

As grandezas medidas experimentalmente são: $n_{2,0}^T$, P , T , D_E e S_1 como função de t .

Finalmente, o coeficiente de atividade a diluição infinita é obtido da seguinte expressão:

$$\gamma_1^\infty = - \frac{\beta n_{2,0}^T R T}{P_1^{\text{sat}} D_E} \quad (\text{III.75})$$

Duhem e Vidal (1978) estudaram o Método do Arraste para sistemas com solventes não voláteis. Eles observaram que quando o coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto é muito alto, da ordem de 2000, a quantidade de soluto no vapor não pode ser desprezada e a Equação (III.25) não é adequada para representar a fração molar de soluto na fase líquida. Neste caso, partindo-se da expressão de fração molar no líquido dada pela Equação (III.1) e considerando-se que quando o soluto está infinitamente diluído $n_2^L \gg n_1^L$, obtém-se:

$$x_1 = \frac{n_1^L}{n_2^L} \quad (\text{III.76})$$

Substituindo-se n_1^L dado pela Equação (III.9) tem-se:

$$x_1 = \frac{n_1^T - n_1^V}{n_2^L} \quad (\text{III.77})$$

Para o caso do solvente não volátil, $n_2^L = n_{2,0}^T$ para todo t, obtendo-se:

$$x_1 = \frac{n_1^T - n_1^V}{n_{2,0}^T} \quad (\text{III.78})$$

Considerando-se a fase vapor ideal e o fator de correção de Poynting desprezível, da equação de equilíbrio (III.35), a fração molar do soluto no vapor é dada por:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{P} \quad (\text{III.79})$$

que pode ser reescrita como:

$$\frac{n_1^V}{n_1^V + n_2^V + n_3^V} = \frac{x_1 \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{P} \quad (\text{III.80})$$

Para fase vapor ideal tem-se:

$$n_1^V = \frac{V_S^V x_1 \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{R T} \quad (\text{III.81})$$

sendo V_S^V o volume da fase vapor.

Representando-se n_1^V por (III.81) na Equação (III.78) e rearranjando-se os termos resulta:

$$x_1 = - \frac{n_1^T}{n_{2,0}^T + \frac{V_S^V \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{R T}} \quad (\text{III.82})$$

Utilizando-se x_1 dado pela Equação (III.82), e considerando-se que para solventes não voláteis $P_2^{\text{sat}} \ll P$ (Equação (III.66)), a Equação (III.41) torna-se:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = - \frac{n_1^T \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T + \frac{V_S^V \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{R T}} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.83})$$

Integrando-se (III.83):

$$\int_{n_{1,0}^T}^{n_1^T} \frac{1}{n_1^T} dn_1^T = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T + \frac{V_S^V \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{R T}} \frac{D_E}{R T} \int_{t_0}^t dt \quad (\text{III.84})$$

obtem-se:

$$\ln \frac{n_1^T}{n_{1,0}^T} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T + \frac{V_S^V \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{R T}} \frac{D_E}{R T} t \quad (\text{III.85})$$

Relacionando-se a quantidade de soluto na célula à área do pico do soluto dada pela Equação (III.70), resulta:

$$\ln \frac{S_1}{S_{1,0}} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T + \frac{V_S^V \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{R T}} \frac{D_E}{R T} t \quad (\text{III.86})$$

Também neste caso observa-se uma variação exponencial de S_1 com o tempo.

O coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto é obtido do coeficiente angular de uma reta, ajustada com as seguintes coordenadas:

$$\text{Abcissa} : t \quad (\text{III.87})$$

$$\text{Ordenada} : \ln S_1 \quad (\text{III.88})$$

e cujo coeficiente angular, β , é dado por:

$$\beta = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T + \frac{V_S^V \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{R T}} \frac{D_E}{R T} \quad (\text{III.89})$$

As grandezas medidas experimentalmente são: $n_{2,0}^T$, P , T , D_E , S_1 como função de t , e V_S^V .

Finalmente, o coeficiente de atividade a diluição infinita do soluto é obtido da seguinte expressão:

$$\gamma_1^\infty = - \frac{\beta n_{2,0}^T R T}{P_1^{\text{sat}} (D_E + \beta V_S^V)} \quad (\text{III.90})$$

A Equação (III.90) reduz-se a Equação (III.75) quando $(\beta V_S^V) \ll D_E$.

Portanto, para solutos muito voláteis o valor de β é alto e a influência do termo (βV_S^V) no cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita deve ser analisada.

III.3.3 - Resumo das Equações

A seguir é apresentado um resumo das equações utilizadas para se obter o coeficiente de atividade pelo Método do Arraste.

SOLUTO E SOLVENTE A CONCENTRAÇÃO FINITA

1. Soluto e Solvente Voláteis

$$\gamma_1 = \frac{y_1 \hat{\phi}_1^V P}{x_1 P_1^{\text{sat}} \phi_1^{\text{sat}} \exp \left[\frac{V_1^L (P - P_1^{\text{sat}})}{R T} \right]} \quad (\text{III.33})$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 \hat{\phi}_2^V P}{x_2 P_2^{\text{sat}} \phi_2^{\text{sat}} \exp \left[\frac{V_2^L (P - P_2^{\text{sat}})}{R T} \right]} \quad (\text{III.34})$$

$$x_1 = \frac{n_{1,0}^T}{n_{1,0}^T + n_{2,0}^T} \quad (\text{III.31})$$

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (\text{III.32})$$

$$y_3 = 1 - y_1 - y_2 \quad (\text{III.6})$$

Variáveis medidas experimentalmente : $n_{1,0}^T, n_{2,0}^T, y_1, y_2, P$ e T .

2. Solvente Não Volátil

$$\gamma_1 = \frac{y_1 \hat{\phi}_1^v P}{x_1 P_1^{\text{sat}} \phi_1^{\text{sat}} \exp \left[\frac{\bar{V}_1^L (P - P_1^{\text{sat}})}{RT} \right]} \quad (\text{III.33})$$

$$x_1 = \frac{n_{1,0}^T}{n_{1,0}^T + n_{2,0}^T} \quad (\text{III.31})$$

$$y_2 = 0$$

$$y_3 = 1 - y_1$$

Variáveis medidas experimentalmente : $n_{1,0}^T, n_{2,0}^T, y_1, P$ e T .

SOLUTO A DILUIÇÃO INFINITA

1. Soluto e Solvente Voláteis

$$\ln \frac{S_1}{S_{1,0}} = \left[\frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{P_2^{\text{sat}}} - 1 \right] \ln \left[1 - \frac{P_2^{\text{sat}}}{(P - P_2^{\text{sat}})} \frac{P D_E}{R T n_{2,0}^T} t \right] \quad (\text{III.59})$$

Coordenadas da reta :

$$\text{Abcissa} : \ln \left[1 - \frac{P_2^{\text{sat}}}{(P - P_2^{\text{sat}})} \frac{P D_E}{R T n_{2,0}^T} t \right] \quad (\text{III.60})$$

$$\text{Ordenada} : \ln S_1 \quad (\text{III.61})$$

Coefficiente angular da reta : β

$$\gamma_1^\infty = \frac{P_2^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}}} (\beta + 1) \quad (\text{III.63})$$

Variáveis medidas experimentalmente: $n_{2,0}^T$, P , T , D_E e S_1 como função de t .

2. Solvente Não Volátil

$$\ln \frac{S_1}{S_{1,0}} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T} \frac{D_E}{R T} t \quad (\text{III.71})$$

Coordenadas da reta :

$$\text{Abcissa} : t \quad (\text{III.72})$$

$$\text{Ordenada} : \ln S_1 \quad (\text{III.73})$$

Coeficiente angular da reta : β

$$\gamma_1^\infty = - \frac{\beta n_{2,0}^T R T}{P_1^{\text{sat}} D_E} \quad (\text{III.75})$$

Variáveis medidas experimentalmente: $n_{2,0}^T$, P , T , D_E e S_1 como função de t .

2.1. Solvente Não Volátil - Altos Coeficientes de Atividade a Diluição Infinita

$$\ln \frac{S_1}{S_{1,0}} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{n_{2,0}^T + \frac{V_S^V \gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{R T}} \frac{D_E}{R T} t \quad (\text{III.86})$$

Coordenadas da reta :

$$\text{Abcissa} : t \quad (\text{III.87})$$

$$\text{Ordenada} : \ln S_1 \quad (\text{III.88})$$

Coeficiente angular da reta : β

$$\gamma_1^\infty = - \frac{\beta n_{2,0}^T R T}{P_1^{\text{sat}} (D_E + \beta V_S^V)} \quad (\text{III.90})$$

Variáveis medidas experimentalmente: $n_{2,0}^T$, P , T , D_E , V_S^V e S_1 como função de t .

III.3.4 - Cálculo das Propriedades Físicas

Todos os cálculos de propriedades físicas deste trabalho foram feitos pelas seguintes equações:

- P_i^{sat} por Antoine : Equação (III.14).
- \underline{V}_i^L por Rackett Modificada : Equações (III.10-13).
- B_{ii} e B_{ij} pelas correlações apresentadas no trabalho de Tsonopoulos(1974).

As propriedades de componente puro necessárias no cálculo das propriedades acima são apresentadas no Apêndice A.

CAPÍTULO IV

APARELHAGEM E METODOLOGIA EXPERIMENTAL DO MÉTODO DO ARRASTE

IV.1 - Descrição da Aparelhagem

A aparelhagem do Método do Arraste projetada e construída neste trabalho é esquematizada na Figura (IV.1). O projeto foi baseado essencialmente na aparelhagem de Leroi et al.(1977). Aparelhagens construídas por outros grupos que utilizaram o mesmo método também foram analisadas, como as de Richon et al.(1980) e Cori e Delogu(1986), ambas muito semelhantes a de Leroi. Duhem e Vidal(1978) e Santacesaria et al.(1979) também utilizaram aparelhagens similares a de Leroi mas não apresentaram os esquemas.

Os equipamentos utilizados são especificados no Apêndice C.

IV.1.1 - Célula de Equilíbrio

Na Figura (IV.2) é apresentado o esquema da célula de equilíbrio construída neste trabalho.

A hipótese mais importante do Método do Arraste é a de que o gás saturado que deixa a câmara de equilíbrio e o líquido contido nela estejam em equilíbrio termodinâmico. Por esta razão é fundamental que as condições de transferência de calor e massa no interior da câmara sejam as melhores possíveis.

Richon et al. fizeram um estudo sobre a transferência de massa no interior da câmara e concluíram que ela é favorecida se o diâmetro das bolhas de gás inerte puro for menor do que 0,2cm, se a altura mínima que o gás atravessa no líquido for de 3cm e se a coalescência das bolhas de gás for evitada.

Neste trabalho utilizou-se o distribuidor de vidro

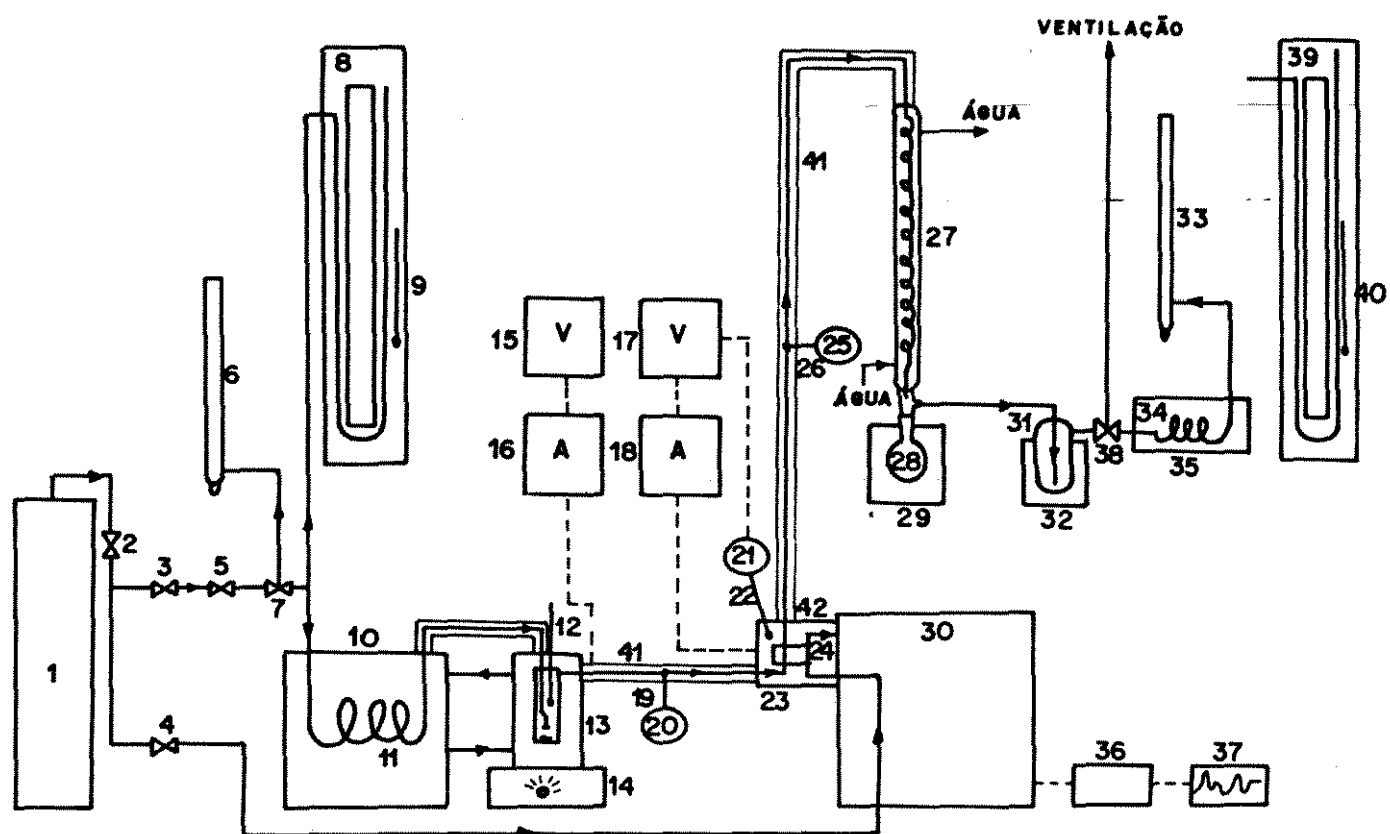


FIGURA IV.1
ESQUEMA DA APARELHAGEM DO MÉTODO DO ARRASTE

LEGENDA DA FIGURA IV.1

1. Cilindro de gás inerte
2. Válvula abre-fecha
3. Válvula controladora de pressão
4. Válvula agulha controladora de vazão
5. Válvula agulha com diafragma controladora de vazão
6. Fluxímetro de filme
7. Válvula de três vias
8. Manômetro de mercúrio
9. Termômetro de mercúrio
10. Banho termostático
11. Serpentina de cobre
12. Termômetro de mercúrio
13. Célula de equilíbrio
14. Agitador magnético
15. Variador de voltagem
16. Amperímetro
17. Variador de voltagem
18. Amperímetro
19. Termopar
20. Indicador digital de temperatura
21. Indicador e controlador digital de temperatura
22. Termopar
23. Caixa com isolação térmica
24. Válvula de amostragem
25. Indicador digital de temperatura
26. Termopar
27. Condensador de vidro
28. Balão coletor
29. Recipiente de isopor
30. Cromatógrafo
31. "Trap" de vidro
32. Recipiente de isopor
33. Fluxímetro de filme
34. Serpentina de aço inox
35. Banho de circulação
36. Integrador eletrônico
37. Registrador
38. Válvula de três vias
39. Manômetro de mercúrio
40. Termômetro
41. Fita de aquecimento
42. Fita de aquecimento

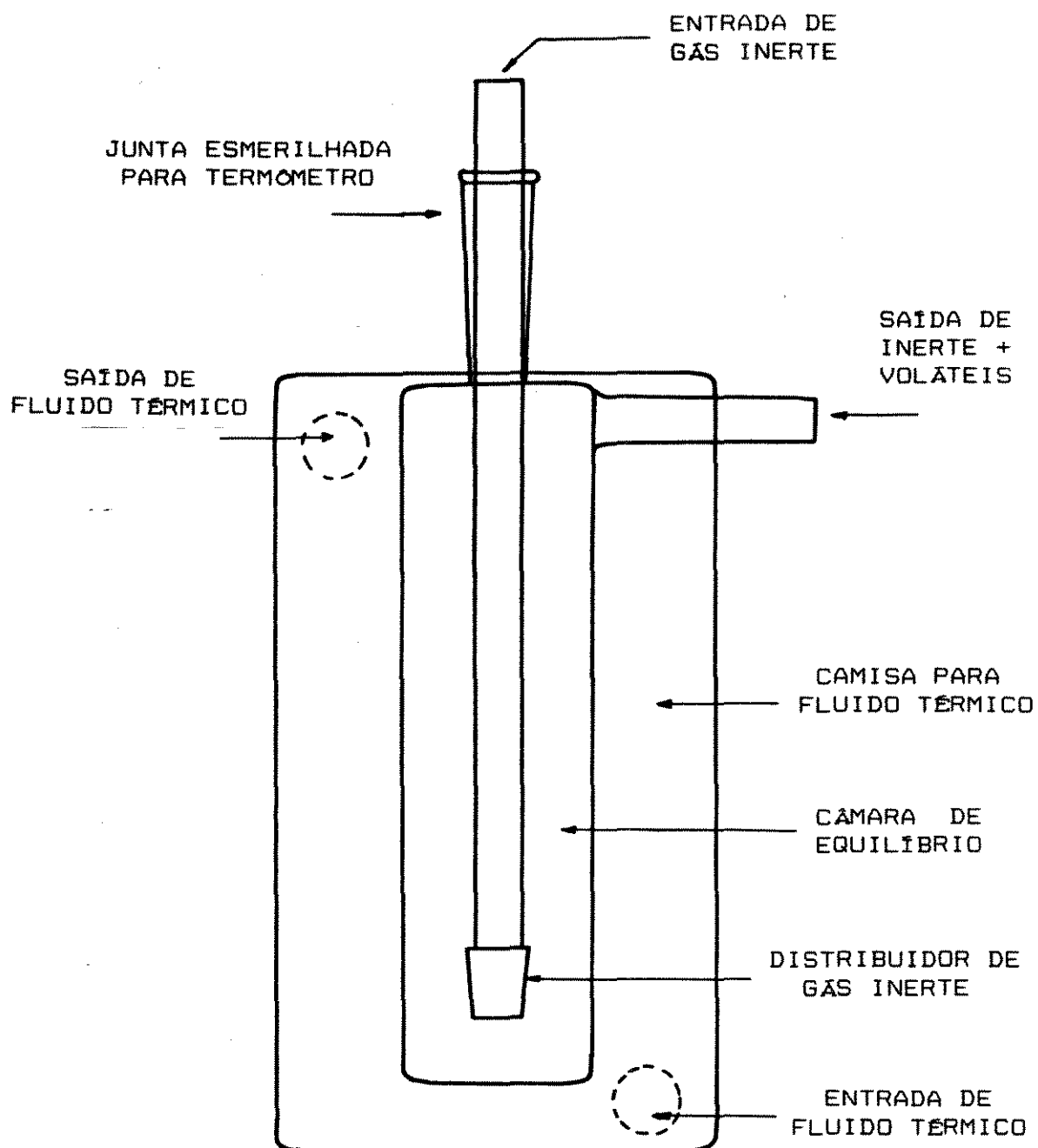


FIGURA IV.2.a
CÉLULA DE EQUILÍBRIO (VISTA I)
Escala 1:1

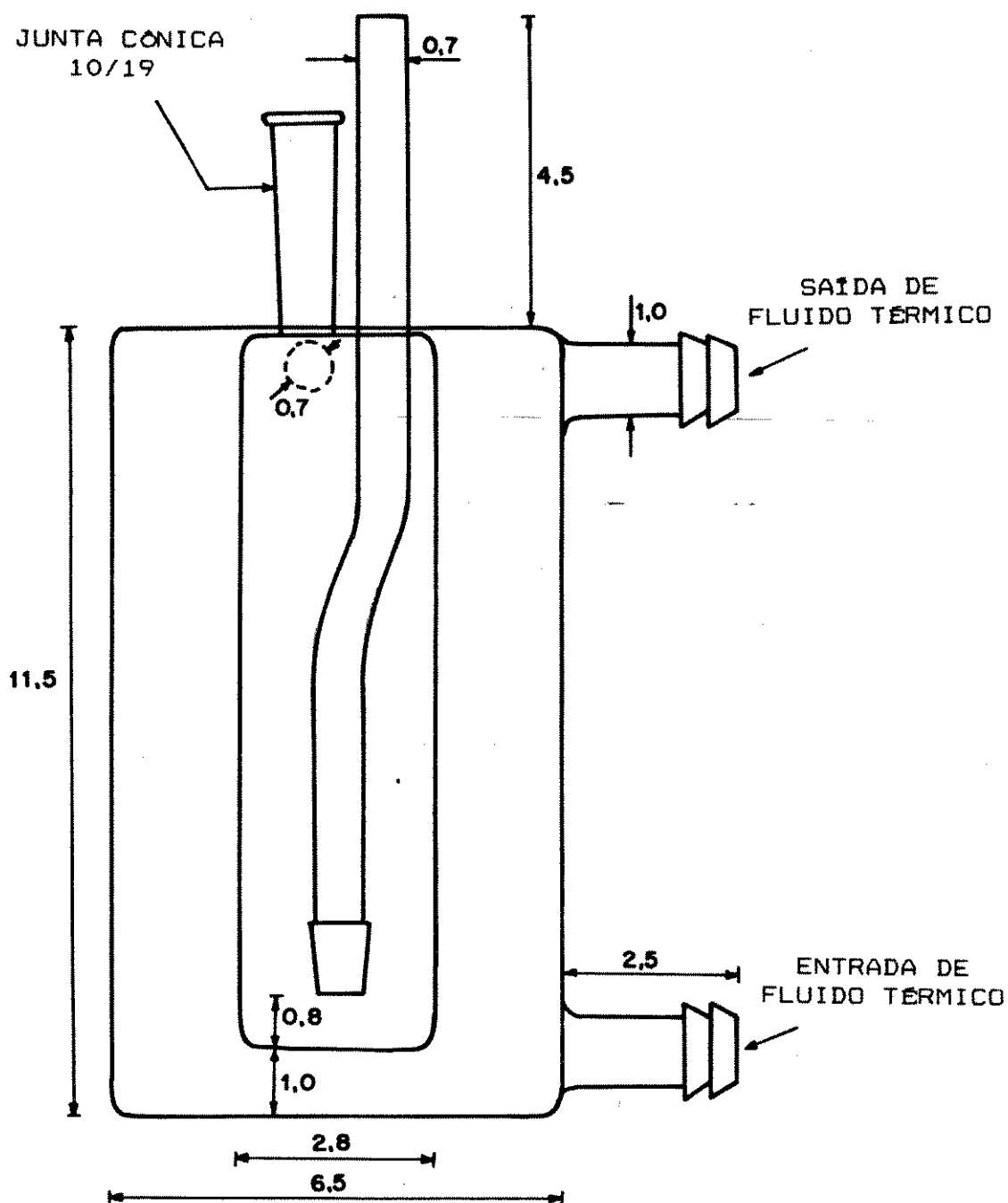


FIGURA IV.2.b

CÉLULA DE EQUILÍBRIO (VISTA II)

Escala 1:1 - Medidas em centímetros

poroso que permite a distribuição do gás inerte no centro da fase líquida, próximo ao fundo da câmara de equilíbrio. As bolhas apresentam um diâmetro máximo estimado visualmente de 0,1cm.

A célula é de vidro Pyrex permitindo a visualização de seu conteúdo, sendo conectada às tubulações de aço inox por conexões de aço inox e anéis de borracha.

O líquido é introduzido na câmara de equilíbrio pela abertura para o termômetro. São colocados 50cm³ de mistura líquida que correspondem a mais de 90% do volume total da câmara.

Para manter a temperatura constante no interior da câmara no valor desejado ao longo do tempo circula fluido térmico na jaqueta da célula.

A temperatura de equilíbrio é medida pelo termômetro de mercúrio introduzido na câmara. O termômetro foi construído com um pescoço prolongado de tal forma que sua cabeça fique mergulhada no centro da fase líquida, a meia altura da câmara. A fixação do termômetro na célula se faz por um sistema de junta cônica esmerilhada (macho no termômetro e fêmea na célula), cuja vedação é feita aplicando-se uma pequena quantidade de graxa de silicone nas faces esmerilhadas. O termômetro previamente calibrado, com escala de -10,0°C a 150,0°C, tem precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

A célula é colocada sobre o agitador magnético que movimenta a barra imantada mergulhada na fase líquida no interior da câmara de equilíbrio. Esta homogeneização evita a coalescência das bolhas de gás e facilita a transferência de calor e massa. A barra é revestida de teflon, cilíndrica, com 0,3cm de diâmetro e 1cm de comprimento.

IV.1.2 - Banhos

A serpentina formada por 2m de tubo de cobre de 1/8in está mergulhada no mesmo banho termostático utilizado para controlar a temperatura e promover a circulação do fluido térmico

que passa pela jaqueta da célula. O gás inerte é aquecido ou resfriado no interior da serpentina, antes de entrar no interior da câmara da célula de equilíbrio. A tubulação que liga a serpentina à célula é termicamente isolada com fita de amianto. O fluido térmico circula externamente ao banho dentro de mangueiras de silicone.

No outro banho o fluido térmico está a temperatura ambiente. Todo composto volátil contido no vapor que deixa a célula é condensado e o gás inerte puro segue pela serpentina formada por 20m de tubo de aço inox de 1/8in mergulhada neste banho, atingindo a temperatura ambiente na qual sua vazão é medida.

IV.1.3 - Manômetros de Mercúrio

Ambos manômetros de mercúrio consistem de um tubo de vidro em "U", contendo mercúrio limpo e isento de ar, com 1,25m de altura e 0,7cm de diâmetro interno. A pressão é lida em escala milimetrada com precisão de $\pm 0,5\text{mmHg}$. Uma das extremidades é fechada e evacuada.

O manômetro utilizado para ler a pressão de equilíbrio no interior da célula é conectado à tubulação de cobre que precede a célula através de conexões de cobre e anéis de borracha.

A pressão atmosférica na qual se mede a vazão de gás inerte é medida no outro manômetro que tem uma extremidade aberta para o ambiente.

Junto a cada manômetro encontra-se um termômetro de mercúrio calibrado com escala de $-10,0^{\circ}\text{C}$ a $100,0^{\circ}\text{C}$ e precisão de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ destinado a medir a temperatura ambiente, utilizada no cálculo das correções da pressão lida.

IV.1.3.1 - Correção da Pressão Lida no Manômetro

A pressão lida no manômetro, P_L (mmHg), deve ser corrigida, P (mmHg), levando-se em consideração os fatores expressos pela seguinte relação (Benedict, 1969):

$$P = w_M (P^L + C^C) \quad (IV.1)$$

sendo C^C o fator de correção capilar e w_M o peso específico corrigido do fluido manométrico que depende da temperatura e aceleração da gravidade local.

Para o mercúrio obtém-se (Benedict, 1969) :

$$P = \frac{g_{local}}{g_{padrão}} \frac{(P^L + C^C)}{(1 + 1,818 \times 10^{-4} T_a)} \quad (IV.2)$$

sendo T_a a temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$), g_{local} a aceleração da gravidade local (cm.s^{-2}) e $g_{padrão}$ a aceleração da gravidade padrão (cm.s^{-2}).

A aceleração da gravidade local pode ser calculada a partir da latitude, ϕ , e a altura acima do nível do mar, H (m), pela seguinte equação (Hala, 1967) :

$$g_{local} = 978,039 [1 + 0,005294 \sin^2 \phi - 7 \times 10^{-6} \sin^2(2\phi)] + 3,086 \times 10^{-4} H \quad (IV.3)$$

Para a cidade de Campinas, $H=692\text{m}$ e $\phi=22^{\circ}53'20''$, do que resulta $g_{local}=978,6049043\text{cm.s}^{-2}$.

A aceleração da gravidade padrão vale $g_{padrão}=981,3254614\text{cm.s}^{-2}$ (Internacional Critical Tables, 1928).

Para manômetros de vidro, preenchidos com mercúrio puro, a correção capilar é dada por (Benedict, 1967) :

$$C^C = \frac{2 \cos \theta_M}{w_M} \left(\frac{\tau_{AM} - \tau_{BM}}{r} \right) \quad (IV.4)$$

onde θ_M é o ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro, τ_{AM} é o coeficiente de tensão superficial do mercúrio em relação ao vácuo(A), τ_{BM} é o coeficiente de tensão superficial do mercúrio em relação ao gás inerte(B) no manômetro conectado à célula de equilíbrio, e do mercúrio em relação ao ar(B) no manômetro aberto para a atmosfera, e r é o raio do tubo que vale 0,35cm.

Sabe-se que $\theta_M = 140^\circ$ (Benedict, 1967) e (Handbook of Chemistry and Physics, 1986-87) :

$$\tau_{AM} = 470,0 \text{ dyn.cm}^{-1}$$

$$\tau_{BM} = 474,0 \text{ dyn.cm}^{-1} \text{ para o hidrogênio (gás inerte)}$$

$$\tau_{BM} = 480,0 \text{ dyn.cm}^{-1} \text{ para o ar}$$

E obtém-se :

$$P = \frac{0,997286663 P^L}{(1 + 1,818 \times 10^{-4} T_a)} - 0,001149239 (470,0 - \tau_{BM}) \quad (IV.5)$$

sendo P^L e P em mmHg, T_a em $^\circ\text{C}$ e τ_{BM} em dyn.cm^{-1} .

IV.1.4 - Fluxímetros de Filme

Antes de iniciar o borbulhamento do gás inerte na célula, sua vazão é medida no fluxímetro de filme com o auxílio de um cronômetro digital. A válvula de controle de pressão seguida da válvula de membrana permitem o ajuste da vazão de inerte no valor

desejado e a manutenção de um fluxo constante ao longo do tempo.

O fluxo de gás inerte é desviado para a célula através da válvula de três vias.

O verdadeiro valor da vazão de gás inerte que passa pela célula é medido no outro fluxímetro de filme a pressão e temperatura ambientes, após a condensação dos componentes orgânicos do vapor que sai da célula.

Os dois fluxímetros são de vidro, com capacidade para medir 20cm^3 de gás.

IV.1.4.1 - Condensação dos Compostos Voláteis do Vapor antes da Medida da Vazão de Gás Inerte

O gás inerte que sai da célula de equilíbrio carregando os componentes voláteis passa pela válvula de amostragem e depois é resfriado ao atravessar a serpentina de um condensador de vidro em cuja camisa circula água fria. A condensação dos componentes orgânicos se completa num balão volumétrico e num "trap" que ficam imersos numa mistura refrigerante.

Utilizou-se uma mistura refrigerante de cloreto de sódio anidro (23% em peso) e gelo, obtendo-se a temperatura de $-20,0^\circ\text{C}$ (Lange's Handbook of Chemistry, 1985). Observou-se por cromatografia que, nestas condições, o gás inerte sai completamente puro do sistema de condensação.

IV.1.4.2 - Cálculo da Vazão de Gás Inerte a Pressão e Temperatura de Equilíbrio

A vazão de gás inerte que passa pela célula, $D_{\text{Gás}}$, é medida no fluxímetro de filme a pressão ambiente, P_a , e a temperatura ambiente, T_a . Mas para se obter o coeficiente de atividade a diluição infinita necessita-se da vazão de gás inerte

correspondente, D_E , na temperatura de equilíbrio, T , e na pressão de equilíbrio, P .

Como a massa de gás associada a D_E e D_{Ea} é a mesma tem-se:

$$D_E = \frac{\frac{V_E^V}{V_{Ea}^V}}{1} D_{Ea} \quad (IV.6)$$

sendo $\frac{V_E^V}{V_{Ea}^V}$ e $\frac{V_{Ea}^V}{V_{Ea}^V}$ os volumes molares de inerte relacionados a D_E e D_{Ea} , respectivamente.

Representando-se o gás inerte pela equação virial (II.5), a Equação (IV.6) torna-se:

$$D_E = \frac{T \left(P_a - P_{\text{água}}^{\text{sat}} \right) \left(1 + \frac{B_E P}{R T} \right)}{T_a P \left(1 + \frac{B_{Ea} \left(P_a - P_{\text{água}}^{\text{sat}} \right)}{R T_a} \right)} D_{Ea} \quad (IV.7)$$

onde B_E e B_{Ea} são os segundos coeficientes viriais do gás inerte puro a (P, T) e (P_a, T_a) , respectivamente, e sendo $P_{\text{água}}^{\text{sat}}$ a pressão de saturação da água a T_a , que é devida ao filme de água. A pressão de saturação da água é calculada pela equação de Antoine(II.14), sendo que as constantes da equação referentes a água são encontradas no Apêndice A.

E quando o gás inerte é considerado ideal resulta:

$$D_E = \frac{T \left(P_a - P_{\text{água}}^{\text{sat}} \right)}{T_a P} D_{Ea} \quad (IV.8)$$

IV.1.5 - Válvula de Amostragem da Fase Vapor

A válvula de amostragem tipo pistão de sete vias permite injetar amostras do vapor que sai da célula de equilíbrio no cromatógrafo sem interromper o fluxo do vapor.

Para evitar a condensação dos componentes orgânicos do vapor a válvula é mantida a temperatura mais alta que a temperatura de equilíbrio. Ela é envolvida por fita de aquecimento e o conjunto é mantido termicamente isolado com fita de amianto.

O termopar colocado em contato com a válvula é conectado ao indicador e controlador digital de temperatura. O controlador age sobre o variador de voltagem que proporciona o aquecimento da fita.

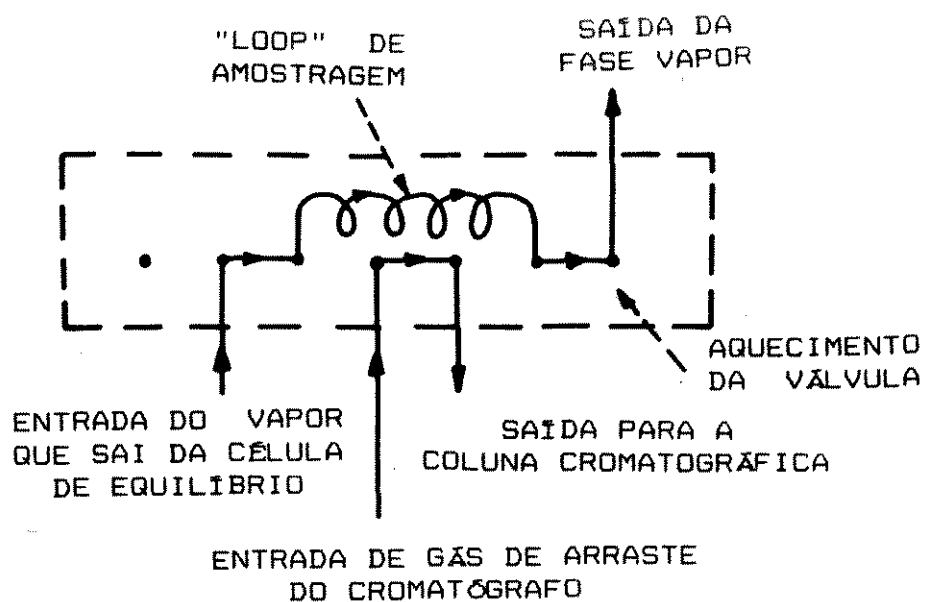
As tubulações que conduzem a fase vapor para a válvula e para fora dela também são mantidas a temperatura mais alta que a temperatura de equilíbrio da célula para evitar a condensação dos componentes orgânicos. Elas são envolvidas por fita de aquecimento e de amianto e têm suas temperaturas medidas por termopares ligados ao indicador digital de temperatura. O controle da temperatura é feito manualmente através do outro variador de voltagem.

O funcionamento da válvula de amostragem é esquematizado na Figura (IV.3).

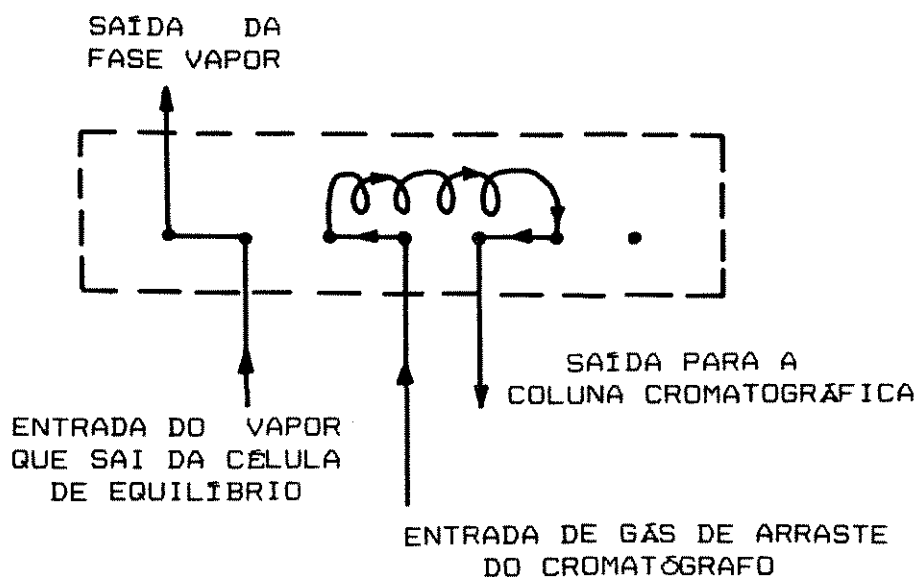
Na Figura (IV.3.a) a fase vapor que deixa a célula passa continuamente pelo "loop" de amostragem e sai da válvula seguindo para o sistema de condensação de compostos orgânicos. O gás inerte puro, após ser aquecido no cromatógrafo, passa pela válvula sem entrar em contato com o vapor, voltando novamente para o cromatógrafo onde percorre a coluna cromatográfica.

No momento da injeção (Figura (IV.3.b)), a porção da fase vapor que está contida no "loop" de aproximadamente 1cm^3 passa a ser carregada pelo inerte para o interior do cromatógrafo onde é analisada. O vapor que continua saindo da célula é purgado da válvula de amostragem seguindo para o sistema de condensação.

Para que a amostra que está no "loop" da válvula de



(a) Posição de funcionamento sem injeção da amostra.



(b) Posição de injeção da amostra contida no "loop".

FIGURA IV.3

ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DA VÁLVULA DE AMOSTRAGEM DA FASE VAPOR
- VÁLVULA TIPO PISTÃO DE SETE VIAS -

amostragem no momento da injeção tenha a mesma composição do vapor que está na câmara de equilíbrio da célula neste instante a distância entre a válvula e a célula deve ser a menor possível.

IV.1.6 - Cromatógrafo

Neste trabalho, as amostras da fase vapor foram analisadas num cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica o que limitou a utilização da aparelhagem à obtenção de coeficiente de atividade a concentrações finitas. No entanto, o emprego de cromatógrafo com detector de ionização de chama permitirá o uso da mesma aparelhagem para a obtenção de dados a diluição infinita.

Num detector de condutividade térmica a fração molar mínima detectável de um componente é aproximadamente 10^{-9} (Ciola, 1973). Quando o componente se encontra infinitamente diluído na fase líquida sua fração molar no vapor também é muito pequena (menor que 10^{-9}), sendo detectável por um detector de ionização de chama, sensível até frações molares da ordem de 10^{-6} (Ciola, 1973).

Os cromatogramas foram obtidos no registrador e a área correspondente ao pico de cada componente presente na amostra foi calculada pelo integrador eletrônico.

Quando se utiliza o Método do Arraste para determinar coeficiente de atividade a diluição infinita o cromatógrafo não precisa ser calibrado, pois como foi demonstrado no Capítulo III, a área obtida da análise da fase vapor é utilizada diretamente nos cálculos. Contudo, quando o método é utilizado a concentrações finitas, para se calcular o coeficiente de atividade de um componente, ao invés da área, utiliza-se a fração molar dos componentes na fase vapor, que são obtidas calibrando-se o cromatógrafo.

IV.1.6.1 - Dedução da Equação da Curva de Calibração de um Composto no Cromatógrafo

O vapor que sai da célula de equilíbrio é formado por gás inerte e componentes voláteis totalizando NC componentes. A válvula de amostragem permite injetar amostras do vapor no cromatógrafo para serem analisadas.

A fração molar do componente i no vapor, y_i , é dada por:

$$y_i = \frac{n_{i,A}^V}{NC \sum_j n_{j,A}^V} \quad (IV.9)$$

onde $n_{i,A}^V$ e $n_{j,A}^V$ representam os números de moles dos componentes i e j presentes na amostra gasosa contida no interior do "loop" da válvula de amostragem no momento da injeção.

O volume molar da amostra gasosa, \underline{V}_A^V , está relacionado ao volume da amostra, V_A^V , por:

$$\underline{V}_A^V = \frac{V_A^V}{NC \sum_j n_{j,A}^V} \quad (IV.10)$$

Das Equações (IV.9) e (IV.10) tem-se:

$$n_{i,A}^V = y_i \frac{V_A^V}{\underline{V}_A^V} \quad (IV.11)$$

Usando a equação virial (II.5) para representar o volume molar da amostra obtém-se:

$$n_{i,A}^V = y_i \frac{V_A^V}{\frac{R T_A}{P_A} + B_{S,A}} \quad (\text{IV.12})$$

sendo P_A e T_A a pressão e a temperatura no interior do "loop" e $B_{S,A}$ o segundo coeficiente virial da amostra.

Na faixa de concentrações onde a resposta do detector é linear, a área resultante da integração do pico do componente i no cromatograma, S_i , é proporcional a quantidade deste componente na amostra analisada (Ciola, 1973):

$$S_i = k_{i,0} n_{i,A}^V \quad (\text{IV.13})$$

sendo $k_{i,0}$ uma constante de proporcionalidade referente ao componente i .

Substituindo-se a Equação (IV.12) na (IV.13) tem-se:

$$S_i = \frac{k_{i,0} V_A^V y_i P_A}{R T_A + B_{S,A} P_A} \quad (\text{IV.14})$$

Definem-se duas constantes $k_{i,1}$ e $k_{i,2}$:

$$k_{i,1} = k_{i,0} V_A^V \quad (\text{IV.15})$$

$$k_{i,2} = R T_A \quad (\text{IV.16})$$

pois o volume da amostra injetada no cromatógrafo é sempre igual ao volume do "loop" de amostragem que é fixo e a válvula de amostragem é mantida aquecida sempre a mesma temperatura.

A queda de pressão entre a célula e o "loop" é desprezível, o que significa considerar:

$$P_A = P \quad (\text{IV.17})$$

resultando em:

$$S_i = \frac{k_{i,1} y_i P}{k_{i,2} + B_{S,A} P} \quad (\text{IV.18})$$

A Equação (IV.18) é a curva de calibração do componente i no cromatógrafo considerando-se que a amostra gasosa pode ser representada pela equação virial.

Se a amostra gasosa contida no "loop" pode ser considerada um gás ideal a Equação (IV.18) é simplificada pois $B_{S,A}$ é nulo:

$$S_i = k_i y_i P \quad (\text{IV.19})$$

sendo k_i uma constante definida da seguinte maneira:

$$k_i = \frac{k_{i,1}}{k_{i,2}} \quad (\text{IV.20})$$

Para determinar as constantes da curva de calibração de um componente injetam-se várias amostras de concentração conhecida no cromatógrafo. Para cada amostra o integrador fornece a área correspondente do componente de interesse. Obtém-se um conjunto de pontos do tipo (y_i, S_i) que pode ser representado pela Equação (IV.18) ou (IV.19). As constantes de cada equação são determinadas rapidamente por método numérico como o de Newton-Raphson (Press et al., 1986).

IV.1.6.2 - Ajuste dos Parâmetros da Curva de Calibração de um Composto no Cromatógrafo

Para ajustar as constantes da curva de calibração de um composto no cromatógrafo utiliza-se a própria aparelhagem do Método do Arraste para medir os dados experimentais necessários.

O gás inerte é borbulhado na câmara de equilíbrio que deve ser preenchida com o composto de interesse líquido e puro.

Quando a fase líquida é formada por soluto puro pode-se afirmar que:

$$x_1 = 1 \quad (\text{IV.21})$$

$$\gamma_1 = 1 \quad (\text{IV.22})$$

Mantendo-se a temperatura, T , e a pressão, P , no interior da câmara constantes ao longo do tempo assume-se que a fase líquida contida na célula e o vapor que sai dela estão em equilíbrio termodinâmico:

$$y_1 \hat{\phi}_1^v P = P_1^{\text{sat}} \phi_1^{\text{sat}} \exp \left[\frac{\underline{V}_1^L (P - P_1^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (\text{IV.23})$$

sendo P_1^{sat} calculado por Antoine (Equação(II.14)) e o volume molar \underline{V}_1^L calculado pela equação de Racket modificada (Equação(II.10)). Representando-se a fase vapor pela equação virial $\hat{\phi}_1^v$ é calculado pela Equação (II.8) e ϕ_1^{sat} pela Equação (II.9). As propriedades de componente puro necessárias nos cálculos são encontradas no Apêndice A.

Sabendo-se que o vapor é formado por soluto e gás inerte tem-se:

$$y_2 = 1 - y_1 \quad (\text{IV.24})$$

Conhecendo-se a temperatura e a pressão de equilíbrio é possível calcular a fração molar de soluto no vapor através da Equação (IV.23). Como se trata de uma equação não linear ela pode ser resolvida pelo Método de Newton-Raphson.

Se a fase vapor pode ser considerada ideal a fração molar de soluto no vapor é calculada por:

$$y_1 = \frac{p_1^{sat}}{P} \quad (\text{IV.25})$$

Injetando-se uma amostra do vapor no cromatógrafo através da válvula de amostragem obtém-se a área do pico do soluto, S_1 , que corresponde a fração molar de soluto calculada.

Trabalhando-se em várias temperaturas de equilíbrio obtém-se um conjunto de pontos caracterizados pelas variáveis T , P , S_1 e y_1 que pode ser representado pelas Equações (IV.18) ou (IV.19), possibilitando o ajuste das constantes da curva de calibração pelo Método dos Mínimos Quadrados.

IV.1.7 - Gás de Arraste

No Método do Arraste é extremamente importante que o gás de arraste seja inerte e insolúvel na fase líquida contida na célula de equilíbrio nas condições de pressão e temperatura do experimento. O hélio e o hidrogênio são os gases já utilizados neste método.

Neste trabalho foi feito um estudo sobre a solubilidade do hidrogênio e do hélio a 1atm como função da temperatura nos solventes orgânicos mais comumente usados (Wilhelm e Battino, 1973 e 1977). Em todas as situações analisadas a fração molar do hélio num solvente líquido é menor que a do hidrogênio no

mesmo solvente, porém são da mesma ordem de grandeza, 10^{-4} ou menor. Portanto, ambos podem ser considerados insolúveis na fase líquida.

O cromatógrafo a gás utilizado para analisar as amostras do vapor também necessita de um gás de arraste para seu funcionamento. Para detectores de condutividade térmica o hidrogênio e o hélio são os mais indicados porque proporcionam uma resposta de boa qualidade (Ciola, 1973).

Como no Brasil o hélio é extremamente caro, o hidrogênio foi escolhido como gás de arraste nos dois casos.

IV.2 - Procedimento Experimental de Obtenção de Coeficiente de Atividade a Concentração Finita

Os números de referência dos equipamentos utilizados neste item são os mesmos da Figura (IV.1).

Primeiramente ligam-se cromatógrafo(30), integrador(36) e registrador(37) e espera-se que estabilizem.

Aciona-se o sistema de aquecimento da válvula de amostragem-VA(17,18,21,22,42), mantida a 120°C . Inicia-se também o aquecimento da tubulação(15,16,19,20,25,26,41) entre a célula e a VA e da tubulação pós VA, mantidas a 70°C .

Abre-se a válvula redutora de pressão do hidrogênio(3) mantendo-a em 4kgf.cm^{-2} , e a válvula de três vias(7) permite a passagem do fluxo de gás para o fluxímetro de filme(6). Com o auxílio da válvula agulha com diafragma(5) ajusta-se a vazão volumétrica do hidrogênio em 30ml.min^{-1} , medida a temperatura e pressão ambientes.

Para que a transferência de calor e massa dentro da célula sejam eficientes é fundamental que a vazão de gás inerte seja mantida dentro de um certo intervalo de trabalho. Se a vazão for muito alta o tempo de contato entre as fases líquida e vapor é pequeno e pode comprometer o equilíbrio termodinâmico, além de provocar o arraste do líquido. Uma vazão muito baixa é difícil de

ser mantida constante experimentalmente. Assim, observou-se que uma vazão de $30\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, medida no fluxímetro a temperatura e pressão ambientes antes do gás iniciar a passagem pela célula, é bastante razoável para se trabalhar experimentalmente.

A barra imantada é colocada dentro da câmara de equilíbrio da célula(13) que deve estar limpa e seca.

Coloca-se a célula na balança e pela abertura para termômetro do topo da célula são introduzidos o soluto e o solvente líquidos no interior da câmara. As massas de soluto e solvente a serem pesadas são previamente calculadas a fim de que a mistura líquida tenha a composição desejada e o volume total igual a 50cm^3 . Neste trabalho foi utilizada uma balança digital com precisão de $\pm 0,01\text{g}$.

O termômetro(12) é introduzido na câmara de equilíbrio sendo fixo pela junta esmerilhada na qual deve-se espalhar uma camada muito fina de graxa de silicone.

Fixa-se a célula por uma garra de corrente sobre o agitador magnético(14) e conecta-se sua entrada de inerte e sua saída de vapor às tubulações de inox. A entrada e a saída de fluido térmico da jaqueta são conectadas ao banho termostático(10) por mangueiras de silicone iniciando-se a circulação de fluido térmico que já deve estar na temperatura de equilíbrio desejada. O agitador magnético é acionado e depois de um minuto que a temperatura no interior da câmara permanecer na temperatura de equilíbrio o fluxo de hidrogênio é desviado para a célula iniciando-se o borbulhamento do gás inerte.

Observa-se experimentalmente que alguns segundos após iniciar o borbulhamento do gás de arraste no líquido a pressão no interior da câmara atinge um valor determinado permanecendo constante. Este é o valor da pressão de equilíbrio. A temperatura ambiente indicada no termômetro(9) colocado junto ao manômetro(8) deve ser medida pois ela é utilizada para corrigir o valor da pressão lida (Equação(IV.5)).

Passados quinze minutos de eluição aciona-se a válvula de amostragem(24) injetando-se uma amostra do vapor no

cromatógrafo.

De acordo com as hipóteses assumidas para calcular o coeficiente de atividade (Equações (III.31-34)) o tempo de eluição no qual é feita a amostragem do vapor tem que ser o menor possível para que a variação da composição da fase líquida seja desprezível. De acordo com observações experimentais realizadas neste trabalho, nos primeiros minutos de eluição a dispersão dos valores das frações molares dos componentes da fase vapor é grande. Mas aos quinze minutos o sistema está plenamente estabelecido.

O integrador(36) fornece a área de cada componente volátil do vapor. As frações molares correspondentes são obtidas das curvas de calibração de cada componente ajustadas previamente.

Interrompe-se a passagem de hidrogênio pela célula que é retirada do equipamento, sendo lavada e seca em estufa.

Pesa-se outra mistura líquida na célula e repete-se o procedimento descrito obtendo-se um novo estado de equilíbrio. Cada estado de equilíbrio é definido pelas medidas da temperatura e pressão de equilíbrio e da composição das fases líquida e vapor.

Utilizando-se apenas uma célula, em oito horas é possível trabalhar em média com cinco misturas líquidas.

O valor da vazão de gás inerte que passa pela célula de equilíbrio não é utilizado no cálculo do coeficiente de atividade a concentrações finitas.

Para determinar os coeficientes de atividade dos componentes de uma mistura líquida em várias temperaturas e composições o procedimento experimental mais conveniente é fixar a temperatura de equilíbrio e ir variando a composição da mistura líquida colocada na célula até cobrir toda a faixa de concentrações ($0 < x_1 < 1$). Em cada temperatura de equilíbrio desejada, para cada componente volátil da mistura, obtém-se uma curva de coeficiente de atividade em função da composição no líquido.

IV.3 - Procedimento Experimental de Obtenção de Coeficiente de Atividade a Diluição Infinita

A coleta de dados experimentais para obtenção de coeficiente de atividade a diluição infinita inicia-se de acordo com o procedimento de ligação e estabilização das várias partes da aparelhagem descrito no item (IV.2), mantendo-se as mesmas condições operacionais nos equipamentos auxiliares e a mesma vazão de gás de arraste.

A primeira diferença aparece na preparação da solução líquida colocada na célula de equilíbrio. Pesa-se a massa de solvente colocada na célula, mas como pode ser observado no equacionamento matemático apresentado no item (III.3.2), a massa de soluto infinitamente diluído não é utilizada nos cálculos do coeficiente de atividade. Adicionando-se aproximadamente $10\mu\text{l}$ de soluto ao solvente, que pode ser feito através de uma microseringa, obtém-se uma fração molar inicial de soluto menor do que 10^{-3} .

A célula(13) é mantida a temperatura constante e iniciado o borbulhamento do gás inerte que carrega os componentes voláteis para a fase vapor, a variação da concentração do soluto na fase vapor ao longo do tempo é acompanhada pela injeção periódica de uma amostra do vapor no cromatógrafo feita pela válvula de amostragem. O período de amostragem e o tempo total de eluição variam de acordo com o sistema soluto-solvente utilizado.

Não é necessário calibrar o cromatógrafo pois a área do pico do soluto obtida pela análise de cada amostra do vapor é utilizada diretamente nos cálculos.

A pressão de equilíbrio é medida no manômetro(8) e a temperatura ambiente indicada no termômetro(9) colocado junto ao manômetro permite a correção da pressão lida através da Equação (IV.5).

A vazão de gás inerte que passa pela célula é medida no fluxímetro de filme(13) após a condensação dos compostos voláteis(27,28,29,31,32). A pressão e a temperatura ambientes

devem ser medidas(39,40) pois elas são utilizadas no cálculo de conversão da vazão de inerte para temperatura e pressão de equilíbrio (Equação (IV.7) ou (IV.8)).

Por não se dispor do detector de ionização de chama no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas na ocasião, não foram realizadas medidas experimentais para determinação de coeficiente de atividade a diluição infinita.

IV.4. - Procedimento Experimental de Obtenção da Curva de Calibração de um Composto no Cromatógrafo

O procedimento inicial de ligação e estabilização das várias partes da aparelhagem é o mesmo descrito no item (IV.2), mantendo-se as mesmas condições operacionais nos equipamentos auxiliares e a mesma vazão de gás de arraste.

A câmara de equilíbrio é preenchida com 50cm³ do componente de interesse líquido e puro e a célula é conectada a aparelhagem. A temperatura de equilíbrio, T , é fixada num valor desejado através da circulação de fluido térmico pela jaqueta da célula e a fase líquida contida na câmara é agitada continuamente pelo agitador magnético.

Atingida a temperatura de equilíbrio no interior da câmara o gás inerte é desviado para a célula iniciando-se o borbulhamento na fase líquida.

Aos quinze minutos de eluição injeta-se uma amostra do vapor no cromatógrafo. Repete-se a amostragem do vapor aos trinta minutos e aos quarenta e cinco minutos de eluição. O integrador fornece a área do pico do soluto correspondente a cada uma das três amostras analisadas.

Mede-se a pressão de equilíbrio, P^L , e a temperatura ambiente, T_a , indicada no termômetro(9) colocado junto ao manômetro(8), necessária para se corrigir a pressão lida (Equação (IV.5)).

Sem parar a eluição muda-se a temperatura do fluido

térmico que circula na camisa da célula alterando-se a temperatura de equilíbrio. Após quinze minutos que a temperatura no interior da câmara permanecer no novo valor injetam-se mais três amostras consecutivas do vapor no cromatógrafo, mantendo-se o intervalo de quinze minutos entre as injeções. A nova pressão de equilíbrio e a temperatura ambiente necessária para sua correção são medidas.

Repete-se o procedimento para outras temperaturas de equilíbrio.

A cada amostra analisada correspondem as seguintes variáveis medidas experimentalmente : T , P^L , T_a e S_1 .

Analizando-se um número mínimo de dez amostras dentro de um intervalo razoável de temperatura, obtém-se uma boa representação do comportamento da curva de calibração.

Neste trabalho os dados experimentais coletados para ajustar a curva de calibração de cada componente foram obtidos mantendo-se a temperatura de equilíbrio da célula no intervalo de $25,0^{\circ}\text{C}$ a $60,0^{\circ}\text{C}$.

A medida da vazão de gás inerte que entra na célula de equilíbrio é desnecessária.

Todas as condições cromatográficas, bem como a temperatura da válvula de amostragem e o volume do "loop" de amostragem devem ser os mesmos durante a coleta de dados experimentais para ajustar os parâmetros das curvas de calibração e para determinar coeficiente de atividade a concentrações finitas.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 - Introdução

Para testar a aparelhagem e a metodologia desenvolvidas neste trabalho, foram determinados dados isotérmicos de coeficientes de atividade de sistemas binários na região de concentrações finitas e seus valores comparados com aqueles existentes na literatura.

Os sistemas envolvidos foram: n-heptano/n-metil-pirrolidona(NMP) a 25,0°C, 35,0°C, 40,0°C e 50,0°C; benzeno/NMP a 25,0°C e 50,0°C e etanol/água a 55,0°C.

O teste da aparelhagem foi feito com o sistema n-heptano/NMP a 25,0°C por ser o único sistema apresentado na literatura para o qual se conhecem coeficientes de atividade a concentrações finitas obtidos com o Método do Arraste.

A indústria de fracionamento de petróleo tem grande interesse em dados de equilíbrio de fases dos sistemas n-heptano/NMP e benzeno/NMP. A NMP é muito utilizada como solvente na separação dos hidrocarbonetos por extração e destilação extrativa. Por esta razão vários autores trabalharam na obtenção destes dados utilizando diferentes métodos experimentais.

Fabries et al.(1977) obtiveram dados destes sistemas de equilíbrio líquido-vapor(ELV), líquido-líquido(ELL), líquido-líquido-vapor(ELLV) e coeficiente de atividade a diluição infinita, complementando dados de excesso de entalpia, ELL e coeficiente de atividade a diluição infinita existentes na literatura. Os autores correlacionaram todos estes dados pelo modelo NRTL. Assim, os coeficientes de atividade obtidos neste trabalho são comparados aos calculados pelo modelo.

Os coeficientes de atividade do etanol e da água obtidos neste trabalho foram comparados com valores calculados

pelo modelo Wilson cujos parâmetros foram ajustados por Gmehling e Onken(1977) a partir de um conjunto de dados experimentais de ELV termodinamicamente consistente de Mertl(1972).

Tanto o etanol como a água são voláteis, e sua mistura foi escolhida para avaliar os limites de concentração na operação da aparelhagem.

V.2 - Curvas de Calibração dos Compostos no Cromatógrafo

Os dados coletados experimentalmente para ajustar as curvas de calibração dos compostos n-heptano, benzeno, etanol e água são apresentados nas Tabelas (V.1-4).

Para os quatro compostos, obtiveram-se praticamente os mesmos resultados correlacionando os dados experimentais ou pelas Equações (IV.18) e (IV.23) (fase vapor não ideal) ou pelas Equações (IV.19) e (IV.25) (fase vapor ideal).

Por esta razão e também por sua simplicidade, neste trabalho adotou-se a Equação (IV.19) que é uma reta, como modelo para a curva de calibração dos compostos no cromatógrafo.

Nas mesmas tabelas são apresentados os resultados de cada ajuste feito por Mínimos Quadrados com a respectiva curva de calibração e coeficiente de correlação linear.

Na Figura (V.1) são plotados os dados experimentais e as retas resultantes dos ajustes para os quatro compostos. Observa-se uma boa relação linear entre os dados, que é confirmada pelos altos coeficientes de correlação linear obtidos.

LEGENDA PARA AS TABELAS (V.1-4) E FIGURA (V.1)

Curva de calibração : $S = k y P$

k - Constante ajustada da curva de calibração

T - Temperatura de equilíbrio experimental

P - Pressão de equilíbrio experimental

S - Área do pico do componente no cromatógrafo

y - Fração molar do componente no vapor calculada pela Equação (IV.18)

y^c - Fração molar do componente no vapor calculada da curva de calibração ajustada.

TABELA V.1
CURVA DE CALIBRAÇÃO DE UM COMPOSTO NO CROMATÓGRAFO

N-HEPTANO						
	T/°C	P/mmHg	S	y	y^c	$y^c - y$
01	31,0	718,50	638510	0,0855	0,0830	-0,0025
02	31,0	718,50	643210	0,0855	0,0836	-0,0019
03	31,0	718,50	639339	0,0855	0,0831	-0,0024
04	31,0	718,50	627150	0,0855	0,0815	-0,0040
05	31,0	718,50	628557	0,0855	0,0817	-0,0038
06	35,0	716,83	772083	0,1033	0,1006	-0,0027
07	35,0	716,83	761951	0,1033	0,0991	-0,0040
08	35,0	716,83	783313	0,1033	0,1020	-0,0012
09	35,0	716,83	784907	0,1033	0,1022	-0,0010
10	40,0	716,60	996586	0,1294	0,1299	0,0005
11	40,0	716,60	989528	0,1294	0,1289	-0,0005
12	40,0	716,60	974189	0,1294	0,1269	-0,0025
13	40,0	716,60	981636	0,1294	0,1279	-0,0015
14	40,0	716,60	962918	0,1294	0,1255	-0,0039
15	45,0	716,48	1254960	0,1608	0,1636	0,0028
16	45,0	716,48	1214160	0,1608	0,1582	-0,0025
17	45,0	716,48	1235450	0,1608	0,1610	0,0002
18	45,0	716,48	1241680	0,1608	0,1618	0,0011
19	50,0	716,46	1550080	0,1981	0,2020	0,0040
20	50,0	716,46	1537290	0,1981	0,2004	0,0023

TABELA V.1 (CONTINUAÇÃO)

CURVA DE CALIBRAÇÃO DE UM COMPOSTO NO CROMATÓGRAFO

N-HEPTANO						
	T/°C	P/mmHg	S	y	y ^c	y ^c - y
21	50,0	716,46	1552070	0,1981	0,2023	0,0042
22	50,0	716,46	1546630	0,1981	0,2016	0,0035

k = 10709,50

Desvio absoluto médio em y = 0,0024

Coeficiente de correlação linear = 1,00

TABELA V.3
CURVA DE CALIBRAÇÃO DE UM COMPOSTO NO CROMATÓGRAFO

ETANOL						
	T/°C	P/mmHg	S	y	y ^c	y ^c - y
01	26,0	728,07	336758	0,0859	0,0883	0,0025
02	26,0	728,07	329233	0,0859	0,0863	0,0005
03	26,0	728,07	338654	0,0859	0,0888	0,0030
04	26,0	727,07	330878	0,0859	0,0868	0,0009
05	30,0	727,73	399663	0,1078	0,1049	-0,0029
06	30,0	727,73	409486	0,1078	0,1074	-0,0004
07	30,0	727,73	398281	0,1078	0,1045	-0,0033
08	30,0	727,73	401307	0,1078	0,1053	-0,0025
09	30,0	727,73	404093	0,1078	0,1060	-0,0018
10	35,0	727,60	531915	0,1418	0,1396	-0,0022
11	35,0	727,60	526726	0,1418	0,1382	-0,0036
12	35,0	727,60	532464	0,1418	0,1397	-0,0021
13	35,0	727,60	525848	0,1418	0,1380	-0,0038
14	35,0	727,60	526678	0,1418	0,1382	-0,0036
15	40,0	726,60	705653	0,1848	0,1854	0,0006
16	40,0	726,60	691893	0,1849	0,1818	-0,0031
17	40,0	726,60	694893	0,1849	0,1826	-0,0023
18	40,0	726,60	690196	0,1849	0,1814	-0,0035
19	45,0	726,41	919356	0,2384	0,2416	0,0033
20	45,0	726,41	912773	0,2384	0,2399	0,0015

TABELA V.3 (CONTINUAÇÃO)

CURVA DE CALIBRAÇÃO DE UM COMPOSTO NO CROMATÓGRAFO

ETANOL						
	T/°C	P/mmHg	S	y	y ^c	y ^c - y
21	45,0	726,41	891987	0,2384	0,2344	-0,0039
22	45,0	726,41	903337	0,2384	0,2374	-0,0010
23	50,0	726,46	1160100	0,3045	0,3049	0,0004
24	50,0	726,46	1165250	0,3045	0,3062	0,0017
25	50,0	726,46	-1153770	0,3045	0,3032	-0,0013
26	55,0	726,38	1477050	0,3856	0,3882	0,0026
27	55,0	726,38	1488410	0,3856	0,3912	0,0056
28	55,0	726,38	1483760	0,3856	0,3900	0,0044

k = 5237,660

Desvio absoluto médio em y = 0,0025

Coeficiente de correlação linear = 1,00

TABELA V.4
CURVA DE CALIBRAÇÃO DE UM COMPOSTO NO CROMATÓGRAFO

ÁGUA						
	T/°C	P/mmHg	S	y	y ^c	y ^c - y
01	25,0	742,51	62228	0,0319	0,0355	0,0036
02	25,0	742,51	62750	0,0319	0,0358	0,0039
03	25,0	742,51	67071	0,0319	0,0382	0,0063
04	25,0	742,51	60491	0,0319	0,0345	0,0026
05	30,0	741,45	85102	0,0428	0,0486	0,0058
06	30,0	741,45	90162	0,0428	0,0514	0,0086
07	30,0	741,45	80074	0,0428	0,0457	0,0029
08	35,0	738,87	125854	0,0569	0,0712	0,0151
09	35,0	738,87	104324	0,0569	0,0597	0,0028
10	35,0	738,87	100837	0,0569	0,0577	0,0008
11	45,0	738,95	136869	0,0970	0,0784	-0,0187
12	45,0	738,95	178352	0,0970	0,1021	0,0051
13	45,0	738,95	163042	0,0970	0,0933	-0,0037
14	45,0	738,95	146834	0,0970	0,0841	-0,0130
15	50,0	739,45	228410	0,1248	0,1289	0,0058
16	50,0	739,45	218930	0,1248	0,1253	0,0004
17	50,0	739,45	222548	0,1248	0,1273	0,0025
18	50,0	739,45	199604	0,1248	0,1142	-0,0106
19	60,0	740,71	339035	0,2012	0,1937	-0,0076
20	60,0	740,71	343886	0,2012	0,1964	-0,0048

TABELA V.4 (CONTINUAÇÃO)

CURVA DE CALIBRAÇÃO DE UM COMPOSTO NO CROMATÓGRAFO

ÁGUA						
	T/°C	P/mmHg	S	y	y ^c	y ^c - y
21	60,0	740,71	368744	0,2012	0,2106	0,0094
22	60,0	740,71	353452	0,2012	0,2019	0,0007

$k = 2363,580$
 Desvio absoluto médio em y = 0,0061
 Coeficiente de correlação linear = 0,98

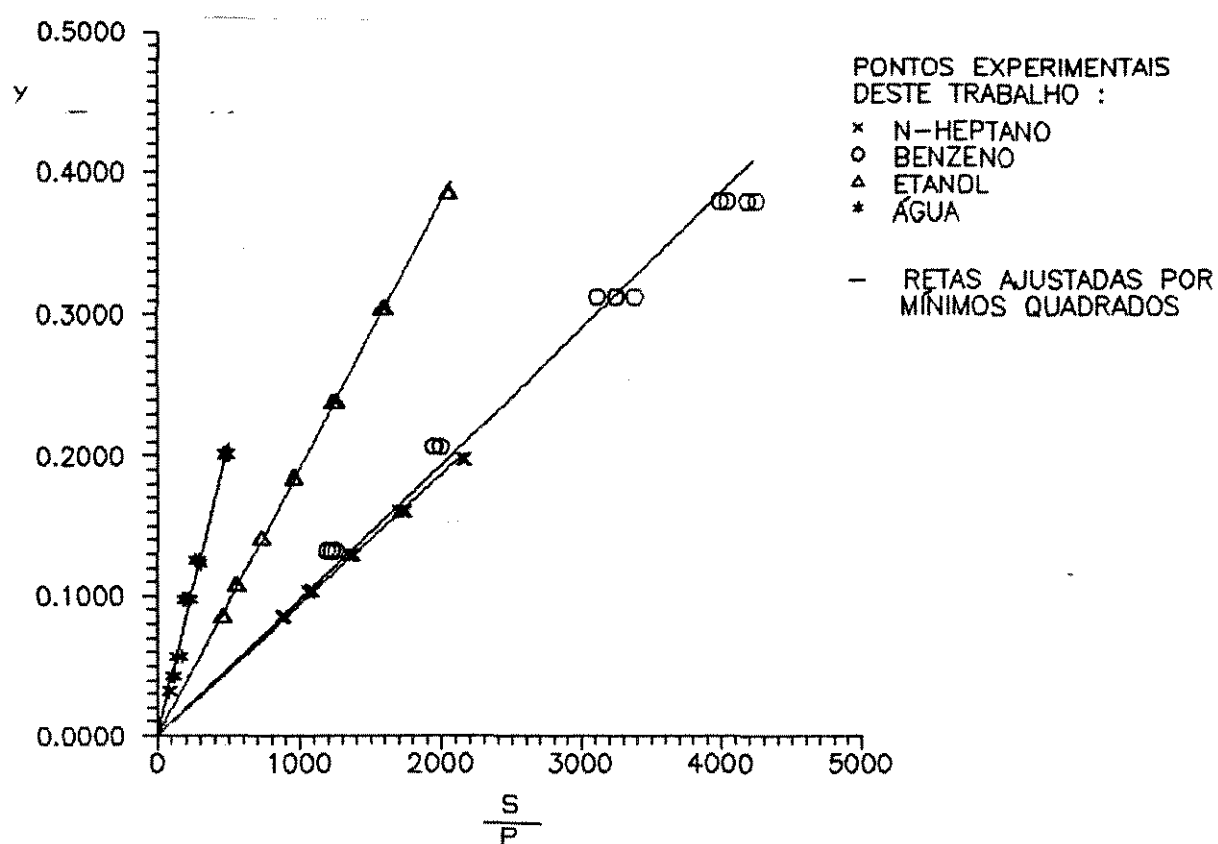


FIGURA V.1
CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS COMPOSTOS NO CROMATÓGRAFO

V.3 - Resultados

V.3.1 - Teste da Aparentação

Os dados experimentais obtidos neste trabalho do sistema n-heptano(1)/NMP(2) a 25,0°C são apresentados na Tabela (V.5). Juntamente encontram-se os coeficientes de atividade do n-heptano calculados a partir dos dados experimentais utilizando as Equações (IV.31-33).

Na mesma tabela estão os coeficientes de atividade do n-heptano calculados pelo modelo NRTL. Os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela (V.6). Eles foram ajustados por Fabries et al.(1977) a partir de dados experimentais de excesso de entalpia, ELL e ELLV e coeficiente de atividade a diluição infinita e são válidos no intervalo de 20,0°C a 100,0°C. Cabe ressaltar que não foram usados dados de ELV a concentrações finitas na obtenção dos parâmetros.

Para o mesmo sistema, na Tabela (V.7), são apresentados os coeficientes de atividade a concentrações finitas do n-heptano a 25,0°C obtidos por Leroi et al.(1977) através do Método do Arraste.

Na Figura (V.2) são plotados tanto os coeficientes de atividade do n-heptano em n-metil-pirrolidona a 25,0°C obtidos neste trabalho como os valores dos coeficientes de atividade obtidos por Leroi et al. nas mesmas condições. A curva calculada pelo modelo NRTL também é dada no gráfico.

O desvio relativo médio, DRM, entre os coeficientes de atividade obtidos neste trabalho e os calculados pelo modelo NRTL é de 6%, considerado muito bom, enquanto que os valores de Leroi apresentam um DRM de 3%.

A Tabela (V.8) reúne valores da literatura de coeficiente de atividade a diluição infinita de n-heptano em NMP a 25,0°C. Eles foram obtidos pelo Método do Arraste e pelo Método do Tempo de Retenção e também são plotados na Figura (V.2).

Aproximando-se graficamente os coeficientes de atividade do n-heptano obtidos neste trabalho por uma curva, e extrapolando-se esta curva para a região diluída ($x_1 = 0$), o coeficiente de atividade a diluição infinita obtido vale aproximadamente 18,0, que difere de 4% da média dos valores da literatura apresentados na Tabela (V.8). O coeficiente de atividade a diluição infinita obtido experimentalmente por Leroi et al. pelo Método do Arraste, que vale 16,24, difere de 6% do valor médio.

Os desvios entre os coeficientes de atividade obtidos neste trabalho e os calculados pelo modelo NRTL são maiores quando a fração molar de n-heptano no líquido é pequena ($x_1 < 0,05$). Nestas condições, a fração molar de n-heptano no vapor também é muito pequena comprometendo a exatidão da análise pelo fato dela ser feita no cromatógrafo com detector de condutividade térmica na proximidade do limite de detectabilidade deste equipamento. Isto vem reforçar a necessidade de se utilizar um cromatógrafo equipado com detector de ionização de chama para determinar coeficientes de atividade a diluição infinita.

Mesmo com esse comportamento na região de baixas concentrações, o coeficiente de atividade a diluição infinita resultante da extrapolação gráfica dos coeficiente de atividade obtidos neste trabalho concorda muito bem com os valores de coeficiente de atividade a diluição infinita experimentais existentes na literatura.

A maioria dos dados de equilíbrio de fases utilizados no ajuste dos parâmetros NRTL são dados de ELL e ELLV, o que explica a boa concordância entre os coeficientes de atividade obtidos neste trabalho e os calculados pelo modelo próximo da região de imiscibilidade.

Os coeficientes de atividade a concentrações finitas obtidos neste trabalho apresentam uma boa concordância com os coeficientes de atividade obtidos por Leroi com o mesmo método e com os coeficientes calculados do modelo NRTL cujos parâmetros foram ajustados a partir de dados de equilíbrio de fases (ELL,

ELLV, excesso de entalpia e coeficiente de atividade a infinita diluição), confirmando a confiabilidade da aparelhagem montada e da metodologia utilizada para se trabalhar a concentrações finitas.

TABELA V.6

PARÂMETROS DO MODELO NRTL AJUSTADOS POR FABRIES ET AL.(1977)
APARTIR DE DADOS DE ELLV, ELL, EXCESSO DE ENTALPIA E COEFICIENTE
DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA.

Sistema : N-HEPTANO(1) / N-METIL-PIRROLIDONA(2)

Intervalo do ajuste : 20,0°C a 100,0°C

$$a_{12} = 1306 - 3,932 (T - 273,15)$$

$$a_{21} = 1102 - 1,027 (T - 273,15)$$

$$\alpha = 0,3501 - 0,000516 (T - 273,15)$$

a_{12} e a_{21} em cal.mol⁻¹
T em Kelvin

TABELA V.7

COEFICIENTES DE ATIVIDADE A CONCENTRAÇÕES FINITAS OBTIDOS POR LEROI ET AL.(1977) PELO MÉTODO DO ARRASTE.

Sistema : N-HEPTANO(1) / N-METIL-PIRROLIDONA(2)					
Temperatura : 25,0°C					
Componente 2 não volátil ($P_2^{sat} = 0,27$ mmHg)					
	x_1	γ_1^*	γ_1^{**}	$\gamma_1^* - \gamma_1^{**}$	DR/%
01	0,0110	14,04	14,94	-0,90	-6,0
02	0,0478	11,80	11,44	0,36	3,1
03	0,0497	11,67	11,30	0,37	3,3
04	0,0957	8,31	8,44	-0,13	-1,5
05	0,1257	7,22	7,13	0,09	1,3
DRM = 3%					
* - Leroi					
** - Calculado por NRTL					
DR - Desvio relativo					
DRM - Desvio relativo médio					

TABELA V.8

COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA DO N-HEPTANO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A 25,0°C OBTIDOS POR DIFERENTES MÉTODOS EXPERIMENTAIS.

γ_1^∞	Referência	Método
16,24	Leroi et al.(1977)	MA
15,10	Tiegs et al.(1986)	MTR
19,10	Fabries et al.(1977)	MTR
18,54	Tiegs et al.(1986)	MTR
<p>Valor médio de $\gamma_1^\infty = 17,25$</p> <p>MA - Método do Arraste</p> <p>MTR - Método do Tempo de Retenção</p>		

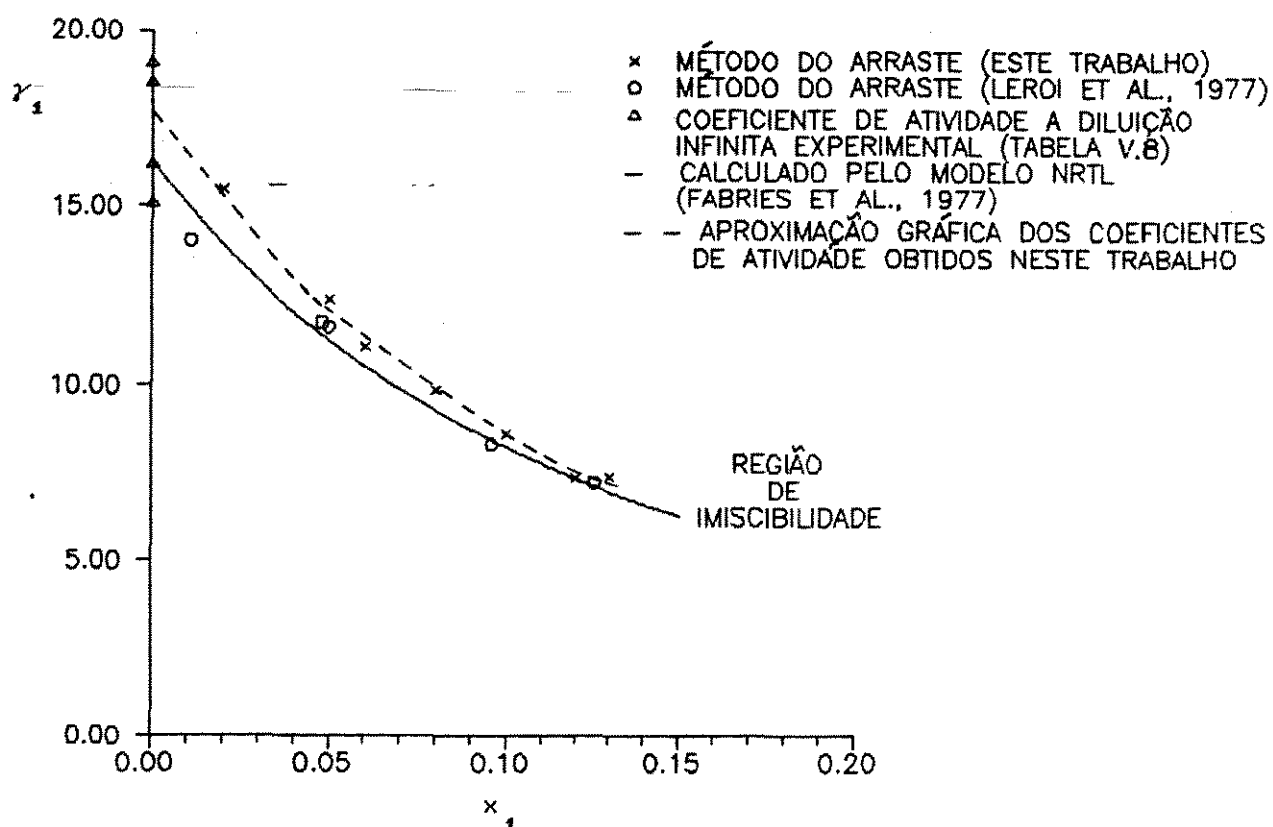


FIGURA V.2

COEFICIENTE DE ATIVIDADE DO N-HEPTANO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A 25,0°C. COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO COM VALORES EXISTENTES NA LITERATURA.

V.3.2 - Soluto Volátil e Solvente Não Volátil

V.3.2.1 - Sistema n-Heptano/n-Metil-Pirrolidona

Os dados experimentais do sistema n-heptano(1)/NMP(2) determinados a 35,0°C, 40,0°C e 50,0°C são apresentados nas Tabelas (V.9-11).

Nas mesmas tabelas estão os coeficientes de atividade do n-heptano calculados a partir dos dados experimentais através das Equações (IV.31-33) e os calculados pelo modelo NRTL com os parâmetros da Tabela (V.6).

Na Figura (V.3) foram plotados os coeficientes de atividade do n-heptano em NMP a 25,0°C, 35,0°C, 40,0°C e 50,0°C obtidos neste trabalho com as respectivas curvas de coeficiente de atividade calculadas pelo modelo NRTL. Para facilitar a apreciação dos dados os coeficientes de atividade obtidos a 35,0°C e 40,0°C foram plotados separadamente nas Figuras (V.3.a) e (V.3.b).

Os desvios relativos médios entre os coeficientes de atividade obtidos neste trabalho e os calculados pelo modelo NRTL a 35,0°C, 40,0°C e 50,0°C são respectivamente 3%, 2% e 5%.

A Tabela (V.12) reúne valores da literatura de coeficiente de atividade a diluição infinita de n-heptano em NMP a 40,0°C e 50,0°C obtidos experimentalmente. Para cada temperatura foi calculada a média dos valores dos coeficientes de atividade a diluição infinita que também foram plotadas na Figura (V.3).

Semelhante ao que foi feito para os coeficientes de atividade obtidos a 25,0°C, aproximando-se graficamente os coeficientes de atividade do n-heptano obtidos neste trabalho a 40,0°C por uma curva, e extrapolando-se esta curva para a região diluída ($x_1 = 0$), o coeficiente de atividade a diluição infinita obtido vale aproximadamente 14,5, que difere de 4% da média dos valores da literatura apresentados na Tabela (V.12). Procedendo-se do mesmo modo para a temperatura de 50,0°C, obtém-se um coeficiente de atividade a diluição infinita aproximadamente igual

a 12,5, que difere de 2% do valor experimental da literatura (Tabela (V.12)).

Os coeficientes de atividade deste trabalho referentes ao sistema n-heptano/NMP demonstram coerência entre os valores obtidos em diferentes temperaturas e concentrações, além de concordarem muito bem com os coeficientes de atividade obtidos de dados de equilíbrio de fases da literatura (ELL, ELLV, excesso de entalpia e coeficiente de atividade a diluição infinita).

TABELA V.12

COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA EXPERIMENTAL DO N-HEPTANO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A 40,0°C E 50,0°C EXISTENTES NA LITERATURA.

T/°C	γ_1^∞	Referência	Método	Valor Médio de γ_1^∞
40,0	17,20	Fabries et al.(1977)	MTR	15,15
	13,10	Tiegs et al.(1986)	MTR	
50,0	12,30	Tiegs et al.(1986)	MTR	12,30
MTR - Método do Tempo de Retenção				

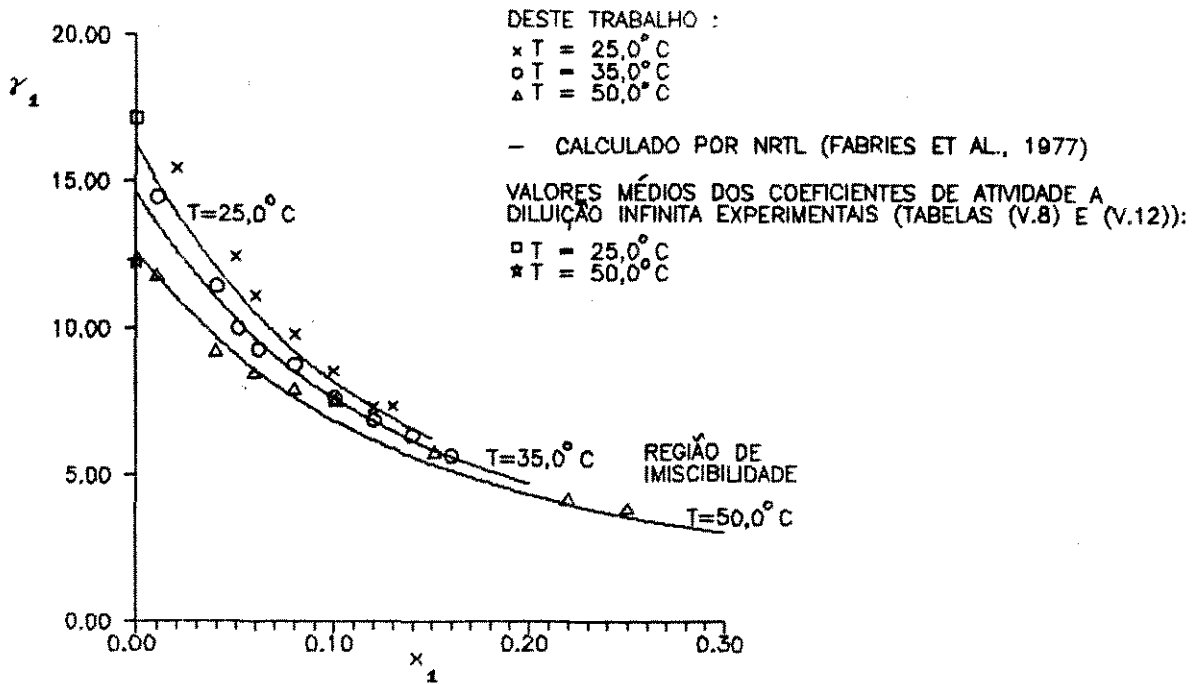


FIGURA V.3.a

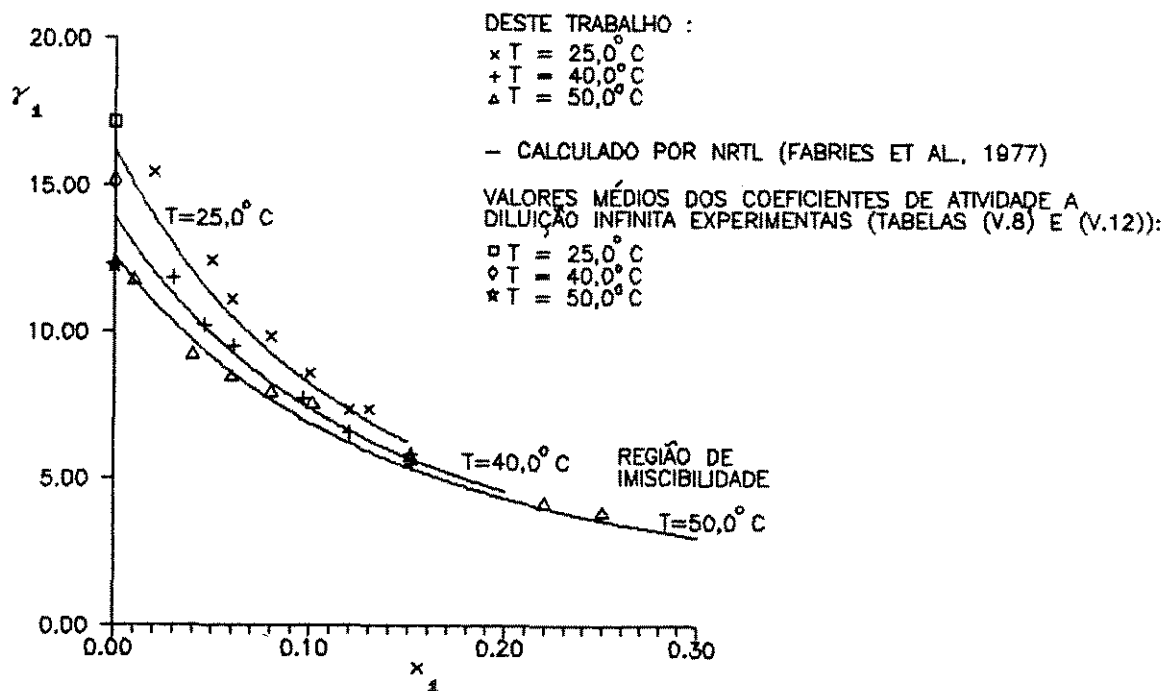


FIGURA V.3.b

FIGURA V.3

COEFICIENTE DE ATIVIDADE DO N-HEPTANO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A 25,0°C, 35,0°C, 40,0°C E 50,0°C. COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO COM VALORES EXISTENTES NA LITERATURA.

V.3.2.2 - Sistema Benzeno/n-Metil-Pirrolidona

Os dados experimentais do sistema benzeno(1)/NMP(2) determinados a 25,0°C e 50,0°C são apresentados nas Tabelas (V.13-14).

Nas mesmas tabelas estão os coeficientes de atividade do benzeno calculados a partir dos dados experimentais através das Equações (IV.31-33) e os calculados pelo modelo NRTL. Os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela (V.15). Eles foram ajustados por Fabries et al.(1977) a partir de dados experimentais de excesso de entalpia, ELL, ELV e coeficiente de atividade a diluição infinita e são válidos no intervalo de 20,0°C a 100,0°C.

Na Figura (V.4) são plotados os coeficientes de atividade do benzeno em NMP a 25,0°C e 50,0°C obtidos neste trabalho e as curvas de coeficiente de atividade calculadas pelo modelo NRTL nas respectivas temperaturas.

Na Tabela (V.16) são apresentados os coeficientes de atividade a diluição infinita de benzeno em NMP a 25,0°C e 50,0°C. Eles foram obtidos pelo Método do Arraste e pelo Método do Tempo de Retenção. Para cada temperatura foi calculada a média dos valores de coeficiente de atividade a diluição infinita que também foram plotadas na Figura (V.4).

Como pode ser observado na Figura (V.4) os valores dos coeficientes de atividade do benzeno na mistura benzeno/NMP calculados por NRTL e os coeficientes de atividade a diluição infinita experimentais são muito próximos de um no intervalo de temperatura de 25,0°C a 50,0°C, o que expressa um comportamento do sistema muito próximo do ideal.

Assim sendo, o coeficiente de atividade do benzeno é bastante sensível a uma pequena variação de sua fração molar no líquido, explicando a dispersão dos coeficientes de atividade obtidos neste trabalho que não definem claramente duas curvas distintas, uma a 25,0°C e outra a 50,0°C.

Os desvios relativos médios entre os coeficientes

de atividade obtidos neste trabalho e os calculados pelo modelo NRTL a $25,0^{\circ}\text{C}$ e $50,0^{\circ}\text{C}$ que são respectivamente 4% e 8%, podem ser considerados razoáveis para um sistema com este tipo de comportamento.

TABELA V.15

PARAMETROS DO MODELO NRTL AJUSTADOS POR FABRIES ET AL.(1977) A PARTIR DE DADOS DE ELV, ELL, EXCESSO DE ENTALPIA E COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA.

Sistema : BENZENO(1) / N-METIL-PIRROLIDONA(2)

Intervalo do ajuste : 20,0°C a 100,0°C

$$a_{12} = 1236 - 10,698 (T - 273,15)$$

$$a_{21} = -902 + 7,737 (T - 273,15)$$

$$\alpha = 0,1778 (T - 273,15)$$

a_{12} e a_{21} em cal.mol⁻¹
T em Kelvin

TABELA V.16

COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA EXPERIMENTAL DO BENZENO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A 25,0°C E 50,0°C EXISTENTES NA LITERATURA.

T/°C	γ_1^∞	Referência	Método	Valor Médio de γ_1^∞
25,0	1,03	Leroi et al.(1977)	MA	1,10
	1,2	Tiegs et al.(1986)	MTR	
	1,00	Tiegs et al.(1986)	MTR	
	1,31	Tiegs et al.(1986)	MTR	
	1,02	Tiegs et al.(1986)	MTR	
	1,05	Tiegs et al.(1986)	MTR	
50,0	1,00	Tiegs et al.(1986)	MTR	1,00
MA - Método do Arraste MTR - Método do Tempo de Retenção				

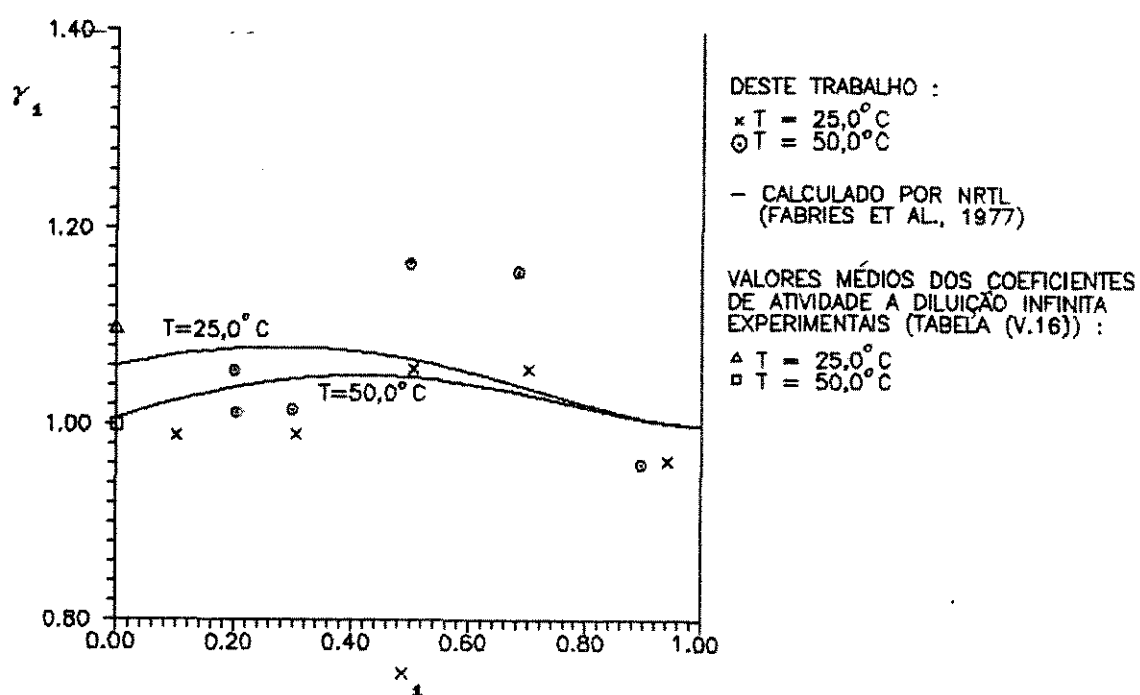


FIGURA V.4

COEFICIENTE DE ATIVIDADE DO BENZENO(1) EM N-METIL-PIRROLIDONA(2) A 25,0°C E 50,0°C. COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO COM VALORES EXISTENTES NA LITERATURA.

V.3.3 - Soluto e Solvente Voláteis

V.3.3.1 - Sistema Etanol/Água

Os dados experimentais obtidos neste trabalho do sistema etanol(1)/água(2) a $55,0^{\circ}\text{C}$ são apresentados na Tabela (V.17). Juntamente encontram-se os coeficientes de atividade do etanol e da água calculados a partir dos dados experimentais utilizando as Equações (IV.31-34).

Não foi possível determinar os coeficiente de atividade da água para frações molares de etanol no líquido maiores do que 0,81 pois nestas condições a quantidade de água no vapor é muito pequena e não é detectada no cromatógrafo.

Para o mesmo sistema, na Tabela (V.18) são apresentados os dados experimentais de ELV de Mertl(1972) obtidos a $55,0^{\circ}\text{C}$. Gmehling e Onken(1977) correlacionaram estes dados ajustando os parâmetros de vários modelos de coeficiente de atividade. O melhor ajuste foi obtido com o modelo Wilson (Tabela (II.1)) cujos parâmetros são apresentados na Tabela (V.19). A comparação entre os coeficientes de atividade do etanol e da água obtidos neste trabalho com os calculados pelo modelo é apresentada na Tabela (V.20).

Na Figura (V.5) são plotados os coeficientes de atividade do etanol e da água a $55,0^{\circ}\text{C}$ obtidos neste trabalho juntamente com as curvas calculadas pelo modelo Wilson.

O desvio relativo médio entre os coeficientes de atividade do etanol e da água deste trabalho e os calculados pelo modelo são 8% nos dois casos.

A concordância entre os coeficientes de atividade do etanol e da água obtidos neste trabalho com os valores calculados pelo modelo Wilson é muito boa para frações molares de etanol no líquido de até 0,55. Contudo, para frações molares de etanol maiores observam-se grandes desvios.

Na região concentrada em etanol a fração molar de

água no vapor é pequena causando a dispersão nos coeficientes de atividade da água devido a proximidade do limite de detectabilidade do cromatógrafo. Por outro lado, como a quantidade de etanol no vapor é alta deixou de ser válida a hipótese assumida no equacionamento matemático, expressa pela Equação (III.23), que afirma que a quantidade de etanol no vapor pode ser desprezada se ela é muito menor que a quantidade deste composto no líquido. Por esta razão, o erro introduzido no cálculo do coeficiente de atividade do etanol cresce tanto quanto sua concentração no vapor.

TABELA V.17

DADOS EXPERIMENTAIS E COEFICIENTES DE ATIVIDADE A CONCENTRAÇÕES FINITAS OBTIDOS NESTE TRABALHO PELO MÉTODO DO ARRASTE.

Sistema : ETANOL(1) / ÁGUA(2)						
Temperatura : 55,0°C						
	P/mmHg	y_1	y_2	x_1	γ_1	γ_2
01	742,50	0,0740	0,1586	0,0507	3,89	1,04
02	742,89	0,1108	0,1554	0,0846	3,48	1,06
03	741,90	0,1315	0,1494	0,1052	3,31	1,04
04	740,89	0,1731	0,1655	0,1801	2,53	1,25
05	742,24	0,1740	0,1461	0,2298	2,00	1,18
06	742,09	0,2026	0,1469	0,3237	1,65	1,35
07	739,83	0,2339	0,1246	0,4259	1,44	1,34
08	738,46	0,2622	0,1032	0,5516	1,24	1,42
09	740,69	0,3336	0,0649	0,7702	1,13	1,76
10	739,58	0,3626	0,0493	0,8074	1,17	1,59
11	739,44	0,3987	0,0000	0,8888	1,17	-
12	739,04	0,4392	0,0000	0,9509	1,20	-

TABELA V.18

DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MERTL(1972) DO SISTEMA ETANOL/ÁGUA A 55,0°C.

Sistema : ETANOL(1) / ÁGUA(2)			
Temperatura : 55,0°C			
	P/mmHg	y_1	x_1
01	173,35	0,3360	0,0510
02	197,80	0,4280	0,0850
03	207,50	0,4610	0,1060
04	227,30	0,5240	0,1800
05	236,30	0,5550	0,2300
06	248,20	0,5890	0,3240
07	258,00	0,6280	0,4290
08	267,00	0,6800	0,5530
09	274,90	0,7460	0,6850
10	278,40	0,8010	0,7740
11	279,40	0,8290	0,8100
12	280,60	0,8980	0,8940
13	280,50	0,9520	0,9540

TABELA V.19

PARAMETROS DO MODELO WILSON AJUSTADOS POR GMEHLING E ONKEN(1977) A PARTIR DE DADOS DE ELV DE MERTL(1972) OBTIDOS A 55,0°C.

Sistema : ETANOL(1)/ÁGUA(2)

Temperatura do ajuste : 55,0°C

$$a_{12} = 339,1783$$

$$a_{21} = 881,1112$$

$$a_{12} \text{ e } a_{21} \text{ em cal.mol}^{-1}$$

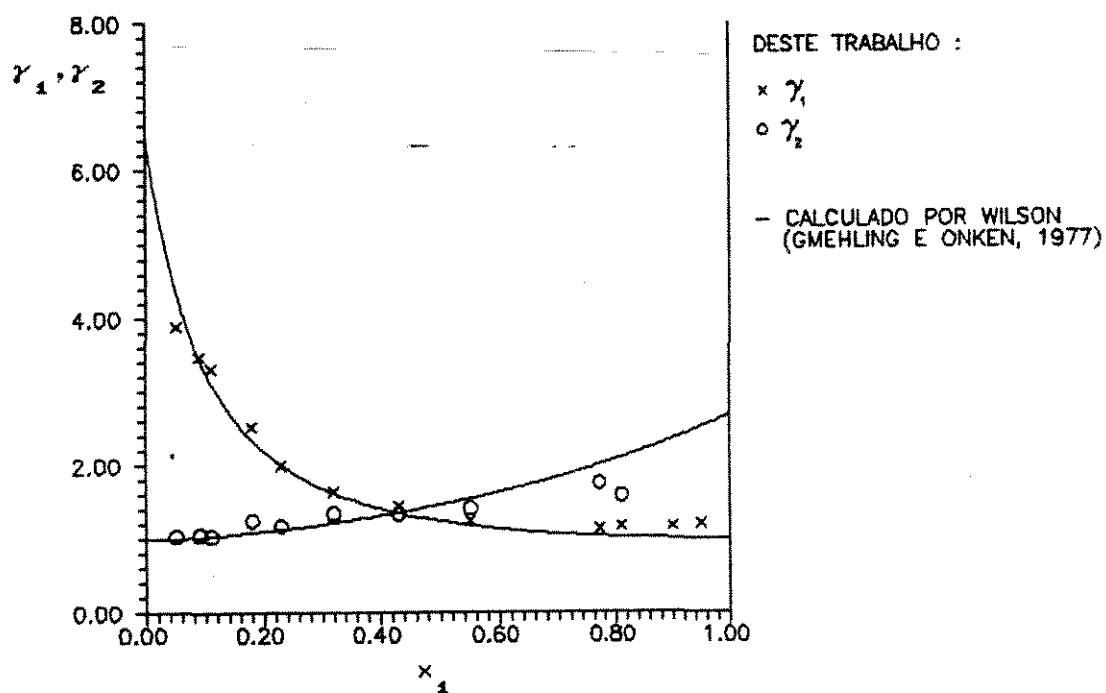


GRÁFICO V.5

COEFICIENTES DE ATIVIDADE DO ETANOL(1) E DA ÁGUA(2) A 55,0°C OBTIDOS NESTE TRABALHO PELO MÉTODO DO ARRASTE. COMPARAÇÃO COM COEFICIENTES DE ATIVIDADE CALCULADOS PELO MODELO WILSON AJUSTADO DE DADOS DE ELV(MERTL, 1972).

V.4 - Modificações na Aparelhagem

Algumas modificações podem ser feitas na aparelhagem a fim de ampliar seus limites de aplicabilidade e melhorar a qualidade dos coeficientes de atividade obtidos.

Mesmo quando um composto encontra-se a concentração finita na fase líquida, se a sua concentração no vapor for muito pequena, a análise do vapor efetuada num cromatógrafo equipado com detector de condutividade térmica não é de boa qualidade, devido a proximidade do limite de detectabilidade deste equipamento. Por ser mais sensível um detector de ionização de chama permite a determinação de um componente que esteja em concentrações muito pequenas no vapor, na faixa de ppm.

Por outro lado, quando a concentração do componente no vapor é alta, o volume da fase vapor dentro da célula de equilíbrio tem que ser o menor possível, pois caso contrário deixa de ser válida a hipótese considerada nas Equações (III.23) e (III.24) de que o número de mol do componente no vapor é desprezível diante de seu número de mol no líquido.

Construindo-se uma nova célula de equilíbrio, cuja saída do vapor saturado esteja localizada em seu topo, o líquido ocupará quase todo o volume da célula sem o risco de ser carregado pela corrente de vapor, de tal forma que o volume da fase vapor dentro da célula será muito pequeno. Assim, a metodologia de cálculo fica assegurada por condições experimentais favoráveis a ela.

Por dificultar o arraste de gotas de líquido para a tubulação que conduz o vapor para a válvula de amostragem, esta modificação da célula possibilita a utilização de vazões de gás inerte bem maiores do que as que foram utilizadas neste trabalho.

A variação da composição das fases líquida e vapor é mais rápida para vazões altas de gás de arraste, tornando viável o primeiro procedimento experimental e de cálculo utilizado neste trabalho, no qual a variação das concentrações dos componentes é acompanhada ao longo do tempo através de injeções periódicas de

amostras do vapor no cromatógrafo, tal como é feito na determinação de coeficiente de atividade a diluição infinita.

No Apêndice B é apresentada uma estimativa do erro no valor das variáveis medidas neste trabalho e no valor dos coeficientes de atividade calculados a partir destas variáveis. Esta análise demonstra que as medidas que mais influenciaram significativamente nos valores dos coeficientes de atividade obtidos foram a fração molar no vapor e no líquido. Assim, melhorando-se a precisão dos equipamentos de medidas destas grandezas, melhora também a exatidão dos coeficientes de atividade obtidos.

No caso da fração molar no vapor, para concentrações médias e elevadas de um componente, o detector de condutividade térmica proporciona análises de muito boa qualidade, porém para pequenas concentrações o mais indicado é o detector de ionização de chama.

Quanto à medida da fração molar no líquido, ela pode ser melhorada utilizando-se uma balança analítica, que não foi possível neste trabalho pois a célula de equilíbrio utilizada possui massa e volume muito grandes, inviabilizando o uso deste tipo de balança.

A construção de uma célula menor e mais leve possibilita o uso de balança analítica, além de reduzir o consumo de compostos químicos.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A proposta inicial deste trabalho era utilizar o equipamento do Método do Arraste para determinar coeficiente de atividade a concentrações finitas e a infinita diluição. Mas para trabalhar com soluções diluídas é necessário utilizar um cromatógrafo com detector de ionização de chama, não disponível no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas durante o período de medidas experimentais. Por esta razão, neste trabalho só foram determinados coeficientes de atividade a concentrações finitas.

Os coeficientes de atividade a concentrações finitas do n-heptano em NMP obtidos neste trabalho a 25,0°C apresentam uma boa concordância com os coeficientes de atividade obtidos por Leroi com o mesmo método e com os coeficientes calculados a partir de dados de equilíbrio de fases (ELL, ELLV, excesso de entalpia e coeficiente de atividade a diluição infinita), confirmando a confiabilidade da aparelhagem montada e da metodologia utilizada para se trabalhar a concentrações finitas.

A aparelhagem demonstrou ser adequada para trabalhar com sistemas contendo um solvente pouco volátil. Isto foi comprovado no caso do sistema n-heptano/NMP que forma uma mistura com comportamento longe do ideal, expresso pelos altos coeficientes de atividade do n-heptano.

Contudo, devido ao espalhamento nos valores dos coeficientes de atividade do benzeno em NMP, no momento a aparelhagem não é adequada para se obter valores de coeficientes de atividade de sistemas com comportamento próximo do ideal. A utilização da aparelhagem com estes sistemas deve ser testada após serem efetuadas as melhorias experimentais sugeridas neste trabalho.

Os menores desvios para o sistema n-heptano/NMP

foram observados próximos da região de imiscibilidade, demonstrando o bom desempenho da aparelhagem na obtenção de dados experimentais próximo desta região, que é muito difícil de ser feita nos equipamentos tradicionais de medida de dados de ELV.

Para o sistema etanol/água, em que os dois componentes são voláteis, os valores dos coeficientes de atividade obtidos neste trabalho concordam muito bem com os coeficientes calculados a partir de dados de ELV termodinamicamente consistentes, na faixa de operações onde são válidas as equações do Método do Arraste.

Os coeficientes de atividade a diluição infinita obtidos da extrapolação gráfica dos coeficientes de atividade a concentrações finitas obtidos neste trabalho para o sistema n-heptano/NMP a 25,0°C, 40,0°C e 50,0°C concordam muito bem com os valores existentes na literatura, que foram obtidos pelo Método do Arraste e pelo Método do Tempo de Retenção, demonstrando a capacidade da aparelhagem montada para determinar coeficientes de atividade a diluição infinita.

A aparelhagem é bastante simples por ser formada por equipamentos e acessórios que podem ser encontrados prontos no mercado, com exceção da célula de equilíbrio que deve ser construída numa vidraria, mas que também é uma peça simples e barata.

A operação da aparelhagem é simples e a obtenção dos dados é rápida. A concentrações finitas, utilizando-se apenas uma célula, em oito horas é possível trabalhar em média com cinco misturas líquidas.

A obtenção dos coeficientes de atividade dos componentes voláteis de uma mistura multicomponente na região de concentrações finitas, também pode ser feita nesta aparelhagem, desde que ocorra a separação dos picos de cada composto no cromatógrafo.

A aparelhagem deste trabalho também pode ser modificada possibilitando que se explore a capacidade do Método do Arraste com Análise da Fase Líquida (Hradetzky et al., 1990) na

obtenção de coeficientes de atividade de compostos voláteis e não voláteis a concentrações finitas. As únicas partes da aparelhagem que devem ser substituídas são a célula de equilíbrio e a válvula de amostragem de vapor.

Uma característica muito importante do Método do Arraste que pode ser implantada em outros métodos de obtenção de dados de equilíbrio de fases é a amostragem do vapor com injeção direta no cromatógrafo. A amostragem direta melhora muito a exatidão dos dados experimentais além de aumentar a velocidade da coleta de dados. Principalmente quando se trabalha com soluções diluídas, os erros experimentais causados pela transferência de amostras através de seringas para o instrumento de análise são altos.

APÊNDICE A

PROPRIEDADES FÍSICAS E ESPECIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS

Na Tabela (A.1) são apresentadas as propriedades físicas dos compostos puros obtidas das seguintes referências : Reid et al., 1986; Gmehling e Onken, 1977.

TABELA A.1

PROPRIEDADES FÍSICAS DE COMPOSTO PURO

PROPRIEDADE	HIDROGÊNIO	N-HEPTANO	N-METIL-PIRROLIDONA
FÓRMULA MOLECULAR	H ₂	C ₇ H ₁₆	C ₅ H ₉ NO
PESO MOLECULAR	2,016	100,205	99,13
TEMPERATURA CRÍTICA / K	33,2	540,30	—
PRESSÃO CRÍTICA / atm	12,83	27,04	—
VOLUME CRÍTICO / cm ³ mol ⁻¹	65,1	432	—
PARÂMETRO DE RACKETT	0,3060	0,2604	—
FATOR ACÊNTRICO	-0,218	0,349	—
^a TSONOPOULOS	0	0	—
^b TSONOPOULOS	0	0	—
CONSTANTES A	—	6,8939	8,27890
DE B	—	1264,37	2570,300
ANTOINE C	—	216,64	273,150
FAIXA DE VALIDADE DAS CONSTANTES ANTOINE	—	(-3,127) °C	(100,205) °C

TABELA A.1 (CONTINUAÇÃO)

PROPRIEDADES FÍSICAS DE COMPOSTO PURO

PROPRIEDADE	BENZENO	ETANOL	ÁGUA
FÓRMULA MOLECULAR	C_6H_6	C_2H_5O	H_2O
PESO MOLECULAR	78,114	46,069	18,015
TEMPERATURA CRÍTICA / K	562,2	513,9	647,3
PRESSÃO CRÍTICA / atm	48,3	60,6	57,1
VOLUME CRÍTICO / $cm^3 mol^{-1}$	259	167,1	218,297
PARAMETRO DE RACKETT	0,2698	0,2502	0,2338
FATOR ACÊNTRICO	0,212	0,644	0,344
^a $\alpha_{TSONOPOULOS}$	0	0,0878	0,0279
^b $\beta_{TSONOPOULOS}$	0	0,0572	0,0229
CONSTANTES A	6,8799	8,1122	8,0713
DE B	1196,760	1592,864	1730,63
ANTOINE C	219,161	226,184	233,426
FAIXA DE VALIDADE DAS CONSTANTES ANTOINE	(8,80) °C	(20,93) °C	(1,100) °C
EQUAÇÃO DE ANTOINE : $\log P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad \left\{ \begin{array}{l} P^{sat} \text{ em mmHg} \\ T \text{ em } ^\circ C \end{array} \right.$			

A especificação dos compostos químicos é feita a seguir:

1. N-HEPTANO

Procedência: Petroquímica União (PQU)

Características: 100% puro (análise cromatográfica)

2. N-METIL-PIRROLIDONA

Procedência: PQU

Características: 99,77% de pureza em base molar
(análise cromatográfica)

3. BENZENO

Procedência: PQU

Características: 99,90% de pureza em base molar
(análise cromatográfica)

4. ETANOL

Fabricante: MERCK S.A.

Características: "pro analysi", 99,8% de pureza em
base molar (análise cromatográfica)

5. AGUA

Procedência: Laboratório de Propriedades
Termodinâmicas - UNICAMP

Características: destilada e deionizada, 100% pura
(análise cromatográfica)

6. HIDROGÊNIO

Procedência: Laboratório de Hidrogênio - UNICAMP

Características: ultra puro

APÊNDICE B

ESTIMATIVA DO ERRO EXPERIMENTAL

Os erros que acompanham uma medida são classificados em duas categorias:

- Erros determinados ou sistemáticos: possuem um valor definido e, pelo menos em princípio, podem ser medidos (se detectados) e computados no resultado final.
- Erros indeterminados: não possuem valor definido, não são mensuráveis e flutuam de um modo aleatório.

B.1 - Erros Sistemáticos

As limitações de cada peça da aparelhagem podem dar uma idéia do erro sistemático.

- a. Manômetro (medida da pressão de equilíbrio, P^L)
 precisão : $S_{P^L} = \pm 0,5 \text{ mmHg}$ (B.1)

- b. Termômetros (medida da temperatura de equilíbrio, T , e da temperatura ambiente, T_a)

precisão : $S_T = \pm 0,5^\circ\text{C}$ (B.2)

$S_{T_a} = \pm 0,5^\circ\text{C}$ (B.3)

- c. Balança (medida da massa, m)

precisão : $S_m = \pm 0,01 \text{ g}$ (B.4)

B.2 - Estimativa do Erro nas Variáveis P-x-y-z

B.2.1 - Pressão de Equilíbrio - P

Para estimar a precisão da Pressão de equilíbrio, P, utilizou-se o teorema de propagação de erro (Barford, 1985) enunciado a seguir.

Se uma quantidade q é função de várias quantidades medidas x, y, z, ... tal que $q=f(x,y,z,...)$, a precisão de q pode ser expressa pela estimativa de seu desvio padrão, S_q , escrito como:

$$S_q = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2 S_x^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)^2 S_y^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)^2 S_z^2 + \dots} \quad (B.5)$$

sendo S_x , S_y , S_z , ... os desvios padrão associados a x, y, z, ..., respectivamente.

A pressão de equilíbrio é calculada pela Equação (IV.5). As variáveis que influenciam significativamente no cálculo são P^L e T_a .

Da Equação (A.5) o desvio padrão na pressão é dado por :

$$S_P = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial P^L}\right)^2 S_{P^L}^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial T_a}\right)^2 S_{T_a}^2} \quad (B.6)$$

Calculando-se as derivadas parciais a partir da Equação (IV.5) tem-se:

$$\frac{\partial P}{\partial P_L} = \frac{0,997286663}{(1 + 1,818 \times 10^{-4} T_a)} \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial P}{\partial T_a} = - \frac{0,997286663 (1,818 \times 10^{-4}) P_L}{(1 + 1,818 \times 10^{-4} T_a)^2} \quad (\text{B.8})$$

Substituindo-se (B.1), (B.3), (B.7) e (B.8) em (B.6) é possível calcular o desvio padrão associado às medidas de pressão de equilíbrio apresentadas nas Tabelas (V.1-4,5,9-11,13-14,17). - Fazendo-se a média aritmética destes desvios obtém-se:

$$S_P = \pm 0,4 \text{ mmHg} \quad (\text{B.9})$$

ou ainda:

$$P = (P \pm 0,4) \text{ mmHg} \quad (\text{B.10})$$

B.2.2 - Fração Molar no Líquido - x

A fração molar do componente i no líquido é calculada por:

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_2} \quad (\text{B.12})$$

sendo n_i o número de mol do componente i no líquido, que é definido por:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (\text{B.12})$$

onde m_i é a massa de i pesada na balança e M_i seu peso molecular.

Das Equações (B.11) e (B.12) obtem-se:

$$x_1 = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (\text{B.13})$$

Assim, das Equações (B.5) e (B.13), é possível obter o desvio padrão associado a x_1 , S_{x_1} , da seguinte equação:

$$S_{x_1} = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right)^2 S_{m_1}^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right)^2 S_{m_2}^2} \quad (\text{B.14})$$

sendo:

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} = \frac{m_2}{M_1 M_2 \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right)^2} \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} = - \frac{m_1}{M_1 M_2 \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right)^2} \quad (\text{B.16})$$

Sabe-se que:

$$m_2 = m_{c2} - m_c \quad (B.17)$$

$$m_1 = m_{c1} - m_{c2} - m_c \quad (B.18)$$

onde m_c é a massa da célula vazia e m_{ci} a massa da célula com o componente i .

Da Equação (B.4) tem-se:

$$S_{m_1} = \pm \sqrt{S_{m_{c1}}^2 + S_{m_{c2}}^2 + S_{m_c}^2} \quad (B.19)$$

$$S_{m_2} = \pm \sqrt{S_{m_{c2}}^2 + S_{m_c}^2} \quad (B.20)$$

De (B.4) sabe-se que:

$$S_{m_{c1}} = S_{m_{c2}} = S_{m_c} = \pm 0,01 \text{ g} \quad (B.21)$$

obtendo-se:

$$S_{m_1} = \pm 0,017 \text{ g} \quad (B.22)$$

$$S_{m_2} = \pm 0,014 \text{ g} \quad (B.23)$$

Substituindo-se (B.15), (B.16), (B.22) e (B.23) em (B.14) calculam-se os desvios padrão associados a x_1 das Tabelas (V.5,9-11,13,14,17). Procedendo-se da mesma maneira para x_2 obtem-se o desvio padrão associado a esta variável. Finalmente,

calculando-se a média entre todos os valores de S_{x_1} e S_{x_2} obtidos, tem-se:

$$S_{x_i} = \pm 0,0003 \quad (\text{B.24})$$

ou ainda:

$$x_i = x_i \pm 0,0003 \quad (\text{B.25})$$

B.2.3 - Fração Molar no Vapor - y

A fração molar de um componente i no vapor, y_i , é calculada a partir da curva de calibração deste componente no cromatógrafo dada pela Equação (IV.19), que rearranjada fica:

$$y_i = \frac{S_i}{k_i \cdot P} \quad (\text{B.26})$$

Sendo y_i uma função de S_i e P , da Equação (B.5) obtem-se que a estimativa do desvio padrão em y_i , S_{y_i} , é dada por:

$$S_{y_i} = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial y_i}{\partial S_i}\right)^2 S_{S_i}^2 + \left(\frac{\partial y_i}{\partial P}\right)^2 S_P^2} \quad (\text{B.27})$$

sendo:

$$\frac{\partial y_i}{\partial S_i} = \frac{1}{k_i \cdot P} \quad (\text{B.28})$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial P} = - \frac{S_i}{k_i P^2} \quad (\text{B.29})$$

O desvio padrão em S , S_S , é obtido dos dados medidos para ajustar as curvas de calibração dos compostos no cromatógrafo apresentados nas Tabelas (V.1-4). Por exemplo, no caso do n-heptano (Tabela (V.1)), quando a célula de equilíbrio foi mantida a 31,0°C foram analisadas cinco amostras do vapor. Cancelando-se o valor médio das áreas do n-heptano resultantes destas cinco análises obtem-se $\bar{S}=635353$. O desvio padrão associado a esta média é calculado pela seguinte equação:

$$S_{\bar{S}} = \pm \sqrt{\frac{\sum_i^{NA} (S_i - \bar{S})^2}{NA - 1}} \quad (\text{B.30})$$

obtendo-se $S_{\bar{S}}=7090$.

Repetindo-se este procedimento de cálculo para todas as temperaturas de equilíbrio das Tabelas (V.1-4) e fazendo-se a média dos desvios padrão obtem-se:

$$S_S = \pm 17000 \quad (\text{B.31})$$

Finalmente, calculando-se a média dos valores de S_{y_i} obtidos pelas Equações (B.9), (B.27-29) e (B.31) para todos os valores de y_i , S_i e P das Tabelas (V.1-4) resulta:

$$S_{y_i} = \pm 0,003 \quad (\text{B.32})$$

ou ainda:

$$y_i = y_i \pm 0,003 \quad (\text{B.33})$$

B.2.4 - Coefficiente de atividade - γ

Para fazer uma estimativa do erro no valor dos coeficientes de atividade calculados a partir dos dados experimentais obtidos neste trabalho, utiliza-se a equação de equilíbrio simplificada (II.17) que rearranjada fica:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}} \quad (\text{B.34})$$

Assim sendo, de acordo com a Equação (B.5), tem-se:

$$S_{\gamma_i} = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial y_i}\right)^2 S_{y_i}^2 + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial P}\right)^2 S_P^2 + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i}\right)^2 S_{x_i}^2 + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial P_i^{\text{sat}}}\right)^2 S_{P_i^{\text{sat}}}^2} \quad (\text{B.35})$$

As derivadas parciais obtidas da Equação (B.34) são:

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial y_i} = \frac{P}{x_i P_i^{\text{sat}}} \quad (\text{B.36})$$

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial P} = \frac{y_i}{x_i P_i^{\text{sat}}} \quad (\text{B.37})$$

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} = - \frac{y_i P}{x_i^2 P_i^{sat}} \quad (\text{B.38})$$

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial P_i^{sat}} = - \frac{y_i P}{x_i (P_i^{sat})^2} \quad (\text{B.39})$$

Dos cálculos anteriores sabe-se que $S_{y_i} = \pm 0,003$, $S_P = \pm 0,4 \text{ mmHg}$ e $S_{x_i} = \pm 0,0003$.

O valor experimental da pressão de saturação de um composto é considerado de boa qualidade quando a precisão desta grandeza é igual a $\pm 0,01 \text{ mmHg}$. Como a pressão de saturação foi calculada neste trabalho pela Equação de Antoine, a partir das constantes de Gmehling e Onken(1977), que é uma fonte confiável de dados de ELV, considera-se aqui que:

$$S_{P_i^{sat}} = \pm 0,01 \text{ mmHg} \quad (\text{B.40})$$

Através das Equações (B.35-40) foram calculados os desvios padrão de todos os coeficientes de atividade obtidos neste trabalho. Como os coeficientes de atividade referentes aos sistemas n-heptano/n-metil-pirrolidona(NMP), benzeno/NMP e etanol/água apresentam diferentes ordens de grandeza, calculou-se a média dos desvios padrão para cada sistema que são apresentadas na Tabela (B.1) a seguir.

TABELA B.1

ESTIMATIVA DOS DESVIOS PADRÃO ASSOCIADOS AOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE OBTIDOS NESTE TRABALHO

SISTEMA	s_{γ_i}
N-HEPTANO/NMP	$\pm 0,6$
BENZENO/NMP	$\pm 0,06$
ETANOL/ÁGUA	$\pm 0,05$

APENDICE C

ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

A especificação dos equipamentos é feita a seguir, sendo que o números a direita do nome dos equipamentos, entre parênteses, correspondem ao números da Figura (IV.1).

VALVULA ABRE-FECHA(2)

Fabricante: PEMEM

Modelo: esfera, 1/8 in

VALVULA CONTROLADORA DE PRESSÃO(3)

Fabricante: MICROMECHANICA

Modelo: 0.400.000.111

VALVULA AGULHA CONTROLADORA DE VAZÃO(4)

Fabricante: PEMEM

Modelo: 1/8 in

VALVULA AGULHA COM DIAFRAGMA CONTROLADORA DE VAZÃO(5)

Fabricante: Instrumentos Científicos CG Ltda

Modelo: 1/8 in

VALVULAS DE TRÊS VIAS(7, 38)

Fabricante: PEMEM

Modelo: esfera, 1/8 in

BANHO TERMOSTÁTICO(10)

Fabricante: TECNAL

Modelo: TE184, escala de $^{\circ}\text{C}$ a 280°C ,
precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$

AGITADOR MAGNÉTICO(14)

Fabricante: PEMEM

Modelo: AMA-18, 50 a 1100 RPM

VARIADORES DE VOLTAGEM(15, 17)

Fabricante: Sociedade Técnica Paulista Ltda

Modelo: ATV 215 M

TERMOPARES(19, 22, 26)

Fabricante: IOPE

Modelo: PR2, inox 304 ASTM, diâmetro externo de
1 mm, condutores tipo J, isolamento mineralINDICADOR DIGITAL DE TEMPERATURA(20,25)

Fabricante: IOPE

Modelo:SPG20 CSE-8, escala de 0°C a 600°C, 8 canais

INDICADOR E CONTROLADOR ANALÓGICO DE TEMPERATURA(21)

Fabricante: ENGRO

Modelo: 6000, precisão $\pm 1^{\circ}\text{C}$ CROMATÓGRAFO(30)

Fabricante: Instrumentos Científicos CG Ltda

Modelo: CG 35, equipado com detector de
condutividade térmicaBANHO DE CIRCULAÇÃO(35)

Fabricante: PEMEM

Modelo: escala de 0°C a 200°C, precisão de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$

INTEGRADOR ELETRÔNICO(36)

Fabricante: Varian

Modelo: CDS 111

REGISTRADOR(37)

Modelo: SRG-GC, potenciométrico de um canal

FITAS DE AQUECIMENTO(41,42)

Fabricante: FISATON

Modelo: para a tubulação: 7, Potência de 160W;

para a válvula de amostragem: 8, Potência
de 200W

BIBLIOGRAFIA

- ABBOTT, M.M., 1986. Low-Pressure Phase Equilibria: Measurement of VLE. Fluid Phase Equilibria, 29: 193-207.
- ANDERSON, T.F., ABRAMS, D.S. & GRENSII, E.A., 1978. Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models. AIChE J., 24(1): 20-29.
- BARFORD, N.C., 1985. Experimental Measurements: Precision, Error and Truth. Second edition, John Wiley & Sons, Great Britain.
- BARKER, J.A., 1953. Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements. Austr. J. Chem., 6: 207-210.
- BENEDICT, R.P., 1969. Fundamentals of Temperature, Pressure and Flow Measurements. Wiley, New York.
- BRUIN, S. & PRAUSNITZ, J.M., 1971. One Parameter Equation for Excess Gibbs Energy of Strongly Nonideal Liquid Mixtures. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10(4): 562-571.
- CIOLA, R., 1973. Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa. Editora Edgard Blücker Ltda.
- CORI, L. & DELOGU, P., 1986. Infinite Dilution Activity Coefficients of Ethanol-n-Alkanes Mixtures. Fluid Phase Equilibria, 27: 103-118.
- DUHEM, P. & VIDAL, J., 1978. Extension of the Dilutor Method to Measurement of High Activity Coefficients at Infinite Dilution. Fluid Phase Equilibria, 2: 231-235.

- ECKERT, C.A., NEWMAN, B.A., NICOLAIDES, G.L. & LONG, T.C., 1981. Measurement and Application of Limiting Activity Coefficients. AIChE J., 27(1): 33-40.
- ELLIS, S.R.M. & JONAH, D.A., 1962. Prediction of Activity Coefficients at Infinite Dilution. Chem. Eng. Sci., 17: 971-976.
- FABRIES, J.F., GUSTIN, J.L. & RENON, H., 1977. Experimental Measurements of Phase Equilibrium Properties for Systems Containing n-Heptane, Benzene, n-Methylpyrrolidone and Monoethanolamine. Representation by the NRTL Equation. J. of Chem. and Eng. Data, 22(3): 303-308.
- FOWLIS, I.A. & SCOTT, R.P.W., 1963. A Vapour Dilution System for Detector Calibration. J. Chromatogr., 11: 1-10.
- GATREAU, M.F. & COATES, J., 1955. Activity Coefficients at Infinite Dilution. AIChE J., 1(12): 496-500.
- GMEHLING, J. & ONKEN, U., 1977. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - I1 - I7 & supplements. DECHEMA, Federal Republic of Germany.
- HALA, E., PICK, J., FRIED, V. & VILIM, O., 1967. Vapor-Liquid Equilibrium. Second Edition, Pergamon Press.
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1986-87. 67th edition, CRC PRESS, Florida, USA.
- HAYDEN, J.G. & O'CONNELL, J.P., 1975. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 14(3): 209-216.

HRADETZKY, G., WOBST, M., VOPEL, H. & BITTICH, H.J., 1990. Measurement of Activity Coefficients in Highly Dilute Solutions. Part I. Fluid Phase Equilibria, 54: 133-145.

INTERNATIONAL CRITICAL TABLES, 1928. 1: 401.

KIKIC, I., ALESSI, P. & FERMEGLIA, M., 1983. Prediction of Finite Concentration Behavior from Infinite Dilution Equilibrium Data. Fluid Phase Equilibria, 14: 363-372.

KLAUS, R.L. & VAN NESS, H.C., 1967. An Extension of the Spline Fit Technique and Applications to Thermodynamic Data. AIChE J., 13(6): 1132-1136.

KRAHENBUHL, M.A., 1987. Tratamento Termodinâmico de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

KRUMINS, A.E., RASTOGI, A.K., RUSAK, M.E. & TASSIOS, D., 1980. Prediction of Binary Vapor-Liquid Equilibrium from One-Parameter Equations. Can. J. Chem. Eng., 58: 663-669.

LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY, 1985. 13th edition, McGraw-Hill Book Company.

LEROI, J.C., MASSON, J.C., RENON, H., FABRIES, J.F. & SANNIER, H., 1977. Accurate Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution by Inert Gas Stripping and Gas Chromatography. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 16(1): 139-144.

MARSH, K.N., 1989. New Methods for Vapor-Liquid Equilibria Measurements. Fluid Phase Equilibria, 52: 169-184.

- MARTINEZ, C.L.M., 1992. Avaliação de Métodos de Contribuição de Grupos para Uso em Cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- MERTL, I., 1972. Collect. Czech. Chem. Commun., 37: 366, in GMEHLING, J. & ONKEN, U., 1977. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - I1 - I7 & supplements. DECHEMA, Federal Republic of Germany.
- PRAUSNITZ, J.M., ANDERSON, T.F., GRENS, E.A., ECLERT, C.A., HSIEH, R. & O'CONNELL, J.P., 1980. Computer Calculation for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria. New Jersey, Prentice-Hall.
- PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.M. & AZEVEDO, E.G., 1986. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Second Edition, New Jersey, Prentice-Hall.
- PRESS, W.H., FLANNERY, B.P., TEULKOLSKY, S.A. & VETTERLING, W.T., 1986. Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. & POLING, B.E., 1987. The Properties of Gases and Liquids. Fourth Edition, McGraw-Hill.
- RICHON, D., ANTOINE, P. & RENON, H., 1980. Infinite Dilution Activity Coefficients of Linear and Branched Alkanes from C₁ to C₁₀ in n-Hexadecane by Inert Gas Stripping. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19: 144-147.
- RITTER, J.J. & ADAMS, N.K., 1976. Exponential Dilution as a Calibration Technique. Anal. Chem., 48(3): 612-619.

- SANTACESARIA, E., BERLENDIS, D. & CARRA, S., 1979. Measurement of Coefficients at Infinite Dilution by Stripping and Retention Time Methods. Fluid Phase Equilibria, 3: 167-176.
- SCHREIBER, L.B. & ECKERT, C.A., 1971. Use of Infinite Dilution Activity Coefficients with Wilson's Equation. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10(4): 572-575.
- TASSIOS, D., 1971. A Single-Parameter Equation for Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Correlations. AIChE J., 17(6) 1367-1371.
- THOMAS, E.R., NEWMAN, B.A., NICOLAIDES, G.L. & ECKERT, C.A., 1982. Limiting Activity Coefficients from Differential Ebulliometry. J. Chem. Eng. Data, 27: 233-240.
- TIEGS, D., GMEHLING, J. MEDINA, A., SOARES, M., BASTOS, J., ALESSI, P. & KIKIC, I., 1986. Activity Coefficients at Infinite Dilution - Part 1-2. DECHEMA. Federal Republic of Germany.
- TSONOPOULOS, C., 1974. An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients. AIChE J., 20(2): 263-271.
- WALAS, S.M., 1985. Phase Equilibria in Chemical Engineering. U.S.A., Butterworth Publishers.
- WENDHAUSEN, V.M., 1992. Medidas de Pressão Total de Misturas Binárias de Baixa Volatilidade. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- WILHELM, E. & BATTINO, R., 1973. Thermodynamic Functions of the Solubilities of Gases in Liquids at 25°C. Chemical Reviews, 73(1): 1-9.

WILHELM, E. BATTINO, R. & WILCOCK, R.J., 1977. Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water. Chemical Reviews, 77(2): 219-261.

WOBST, M., HRADEZKY, G. & BITTRICH, H.J., 1992. Measurement of Activity Coefficients in Highly Dilute Solutions. Part II. Fluid Phase Equilibria, 77: 297-312.

ABSTRACT

This work treats the design and construction of an apparatus to evaluate the potential of the Stripping Method for determination of activity coefficients at infinite dilution and at finite concentration.

An experimental and calculation methodology has been developed and tested to measure isothermal data of systems n-heptane/n-methylpyrrolidone(NMP), benzene/NMP and ethanol/water in the range 25,0°C to 55,0°C.

It was found the limits of applicability for the apparatus, that is suitable for determining activity coefficient of the volatile compounds of a liquid mixture.